

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ**

Σχολή Γεωπονικών Επιστημών

Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής & Αγροτικού  
Περιβάλλοντος

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

Αειφόρος Αγροτική Παραγωγή και Διαχείριση Περιβάλλοντος

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ  
ΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΑΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**«Συμπεριφορά επιλεγμένων φυτοπροστατευτικών ουσιών σε  
εδαφικά μίγματα»**

**Λιάβα Βασιλική**

**Βόλος, 2018**

**«Συμπεριφορά επιλεγμένων φυτοπροστατευτικών ουσιών σε εδαφικά  
μίγματα»**

**Λιάβα Βασιλική**

**Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή**

**Τσιρόπουλος Νικόλαος (Επιβλέπων)**

Καθηγητής Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας, Πανεπιστήμιο  
Θεσσαλίας

**Αντωνιάδης Βασίλειος (Μέλος)**

Επίκουρος Καθηγητής Εδαφολογίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

**Καρκάνης Ανέστης (Μέλος)**

Επίκουρος Καθηγητής Ζιζανιολογίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Copyright © *Λιάβα Βασιλική*, 2018

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας διατριβής, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης.

Η έγκριση της Μεταπτυχιακής Διατριβής Ειδίκευσης από το Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δε δηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα.

## Πρόλογος

Η διατριβή αυτή αποτελεί μια προσπάθεια μελέτης της κινητικής προσρόφησης και εκρόφησης φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο έδαφος και σε εδαφικά μίγματα. Στο σημείο αυτό, ευχαριστώ θερμά τον επιβλέπων της μεταπτυχιακής μου διατριβής κ. Ν. Τσιρόπουλο, Καθηγητή και Διευθυντή του Εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, τόσο για την ανάθεση του θέματος όσο και για τη συνεχή καθοδήγηση κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής των πειραμάτων και τις πολύτιμες συμβουλές του κατά τη συγγραφή του κειμένου της διατριβής. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Β. Αντωνιάδη, Επίκουρο Καθηγητή Εδαφολογίας, για τη βοήθεια του κατά τη διάρκεια των εδαφολογικών αναλύσεων και για τις συμβουλές του καθώς και τον κ. Α. Καρκάνη για τη συνεισφορά και τις συμβουλές του, αλλά και για το χρόνο που διέθεσαν για τη μελέτη της διατριβής μου. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για τη συμβολή και τη συμπαράσταση τους σε κάθε μου προσπάθεια.

## Περίληψη

Η εφαρμογή εδαφοβελτιωτικών αποτελεί μια διαδεδομένη καλλιεργητική τεχνική, η οποία επιδρά θετικά στην ανάπτυξη των φυτών. Ωστόσο, η χρήση τους σε εδαφικά μίγματα μπορεί να επιφέρει αλλαγές στην τύχη και στη συμπεριφορά των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο περιβάλλον. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε, σε εργαστηριακά πειράματα, η προσρόφηση και η εκρόφηση του linuron και του fosthiazate στο έδαφος και σε διάφορα εδαφικά μίγματα. Το ζιζανιοκτόνο linuron και το νηματωδοκτόνο fosthiazate είναι δύο ουσίες οι οποίες χρησιμοποιούνται στις κηπευτικές καλλιέργειες, όπου προστίθενται κυρίως τα εδαφοβελτιωτικά. Ακόμη, είναι ουσίες που λόγω των ιδιοτήτων τους ενέχουν περιβαλλοντικούς κινδύνους.

Τα πειράματα προσρόφησης και εκρόφησης των φυτοπροστατευτικών ουσιών πραγματοποιήθηκαν με τη δοκιμή ισορροπίας (batch equilibrium) σε πέντε διαφορετικά επίπεδα συγκεντρώσεων, στο έδαφος και στα εδαφικά μίγματα. Τα εδαφομίγματα περιείχαν, σε ποσοστό 10% w/w, ορυκτό λιγνίτη (άνθρακα), κοπριά, υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος (μίγμα από φύλλα και στελέχη), υπολείμματα από την έκθλιψη σπόρων αγριαγκινάρας (πίτα) και ζεόλιθο. Ο προσδιορισμός των ουσιών έγινε με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης με ανιχνευτή υπεριώδους (HPLC–UV). Ύστερα από μαθηματική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προσδιορίστηκε το ποσοστό προσρόφησης και εκρόφησης των δύο ουσιών στα εδαφικά μίγματα, υπολογίστηκαν οι συντελεστές κατανομής και οι συντελεστές προσρόφησης Freundlich και τέλος χαραχτήκαν οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης και εκρόφησης με βάση το γραμμικό μοντέλο και το μοντέλο του Freundlich.

Από τα πειράματα προσρόφησης και εκρόφησης προέκυψε, με βάση τον συντελεστή παλινδρόμησης, ότι η προσρόφηση των δύο ουσιών περιγράφεται καλύτερα με το μοντέλο του Freundlich, ενώ η εκρόφηση των δύο ουσιών περιγράφεται καλύτερα με το γραμμικό μοντέλο. Τα εδαφικά μίγματα που περιείχαν οργανικά υλικά παρουσίασαν αυξημένη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με το έδαφος, εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας τους σε οργανικό άνθρακα. Ωστόσο, η εφαρμογή ζεόλιθου στα εδαφικά μίγματα δεν επηρέασε τη διεργασία της προσρόφησης και της εκρόφησης. Γενικά και για τις δύο

ουσίες ο μεγαλύτερος βαθμός προσρόφησης καταγράφηκε στο εδαφικό μίγμα που περιείχε άνθρακα, ακολούθησε αυτό με τα υπολείμματα των σπόρων της αγριαγκινάρας, τα υπολείμματα του εκκοκισμένου βάμβακος, η κοπριά, ενώ στο εδαφικό μίγμα με το ζεόλιθο, η προσρόφηση και η εκρόφηση βρέθηκε στα ίδια επίπεδα με το έδαφος. Τέλος, το linuron εμφάνισε ισχυρότερη προσρόφηση στα εδαφικά μίγματα συγκριτικά με το fosthiazate, φαινόμενο που εξηγείται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ουσιών.

Λέξεις κλειδιά: Linuron, Fosthiazate, Προσρόφηση, Κοπριά, Ζεόλιθος

## Summary

The use of soil improvers is a widespread cultivation technique, which positively affect plant growth. However, their utilization may alter the behavior of pesticides in the environment. In this study, the sorption of linuron and fosthiazate, in soil and in various soil mixtures, was examined.

The adsorption and desorption experiments of pesticides accomplished with the batch equilibrium procedure at five different concentrations. Soil mixtures contained 10% w/w mineral lignite, manure, ginned cotton (a mixture of leaves and stems), residues from the pressing of cardoon's seeds (pie) and zeolite. High performance liquid chromatography with an ultraviolet detector (HPLC-UV) was used for the determination of pesticides residues. Then, the adsorption and desorption rate of pesticides in each soil mixture was determined, the coefficients of adsorption/ desorption were calculated, the Freundlich isotherms and the linear isotherms were plotted.

The adsorption of pesticides was described by the Freundlich model, while the desorption of pesticides was described by the linear model. The results showed that the application of zeolite did not influence the sorption of pesticides. However, the soil mixtures which contained organic materials, revealed increased adsorption rate, due to their high organic carbon content. Assessing their adsorption capacity, organic materials can be sorted in the following ascending order: manure, ginned cotton, residues from the pressing of cardoon's seeds, mineral lignite. Finally, linuron showed a stronger adsorption in soil mixtures compared to fosthiazate, because of their physicochemical properties.

Keywords: Linuron, Fosthiazate, Adsorption, Manure, Zeolite

Εγώ, η Λίαβα Βασιλική, είμαι η συγγραφέας αυτής της Μ.Δ.Ε. Αυτή η Μ.Δ.Ε αντικατοπτρίζει την έρευνα που έγινε από μένα και δεν έχει υποβληθεί (εξ' ολοκλήρου ή μέρος της) σαν προπτυχιακή διατριβή ή Μ.Δ.Ε ή ως μέρος Διδακτορικής Διατριβής σε αυτό ή άλλο Προπτυχιακό ή Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών Ιδρυμάτων Τριτοβάθμιας Εκπαίδευσης του εσωτερικού ή εξωτερικού.

Όποια συνεργασία καθώς και το μέγεθος αυτής δηλώνονται επακριβώς στο αντίστοιχο πεδίο αυτής της διατριβής. Επίσης έχω διαβάσει όλες τις βιβλιογραφικές αναφορές που παρατίθενται στο τέλος.

ΥΠΟΓΡΑΦΗ



Ως επιβλέπων της έρευνας που περιγράφεται σε αυτή τη διατριβή, δηλώνω ότι όλοι οι όροι του Εσωτερικού Κανονισμού του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος έχουν τηρήθει από την κα. Λιάβα Βασιλική.

ΥΠΟΓΡΑΦΗ

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....</b>	<b>14</b>
1.1. Τύχη και συμπεριφορά φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο περιβάλλον .....	14
1.2. Διεργασίες διάσπασης – απομάκρυνσης .....	15
1.2.1. Αποδόμηση .....	15
1.2.1.1. Βιοτική αποδόμηση .....	16
1.2.1.2. Αβιοτική αποδόμηση .....	17
1.3. Διεργασίες φυσικής απομάκρυνσης .....	17
1.3.1. Ρόφηση .....	17
1.3.1.1. Προσρόφηση .....	18
1.3.1.2. Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης .....	19
1.3.1.2.1. Γραμμικό μοντέλο .....	20
1.3.1.2.2. Μοντέλο Freundlich .....	21
1.3.1.2.3. Μοντέλο Langmuir .....	24
1.3.1.3. Εκρόφηση .....	24
1.3.1.4. Υστέρηση .....	25
1.3.1.5. Μετρήσεις ρόφησης .....	26
1.3.1.5.1. Δοκιμή ισορροπίας .....	26
1.3.1.5.2. Λυσίμετρα .....	26
1.3.1.5.3. Μαθηματικές εξισώσεις .....	27
1.3.2. Έκπλυση .....	27
1.3.2.1. Εκτίμηση κινδύνου έκπλυσης .....	28
1.3.2.1.1. Δείκτης GUS .....	28
1.3.2.1.2. Μοντέλα FOCUS .....	28
1.3.3. Επιφανειακή απορροή .....	30
1.3.4. Πτητικοποίηση .....	30
1.4. Φυτοπροστατευτικά προϊόντα .....	31
1.4.1. Linuron .....	31
1.4.1.1. Ρόφηση παραγώγων ουρίας .....	32
1.4.1.2. Εδαφικά μίγματα και ρόφηση παραγώγων ουρίας .....	34
1.4.1.2.1. Προσθήκη κοπριάς και άλλων οργανικών υλικών .....	34
1.4.1.2.2. Εδαφικά μίγματα που χρησιμοποιούνται σε συστήματα .....	35

βιοκλινών	
1.4.1.2.3. Προσθήκη αποβλήτων που προήλθαν από την παραγωγή ελαιολάδου .....	35
1.4.1.2.4. Προσθήκη βιοεξανθρακωμάτων (biochar) .....	36
1.4.2. Fosthiazate .....	37
1.4.2.1. Ρόφηση οργανοφωσφορικών .....	37
1.4.2.2. Εδαφικά μίγματα και ρόφηση οργανοφωσφορικών .....	39
1.4.2.2.1. Προσθήκη κοπριάς και άλλων οργανικών υλικών .....	39
1.4.2.2.2. Εδαφικά μίγματα που χρησιμοποιούνται σε συστήματα βιοκλινών .....	40
1.4.2.2.3. Προσθήκη αστικών λυμάτων και επιφανειοδραστικών ουσιών .....	40
1.5. Εδαφοβελτιωτικά .....	41
1.5.1. Ρόφηση φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε οργανικά υποστρώματα .....	41
1.5.1.1. Προσθήκη κοπριάς και άλλων οργανικών υλικών .....	41
1.5.1.2. Εδαφικά μίγματα που χρησιμοποιούνται σε συστήματα βιοκλινών .....	43
1.5.1.3. Προσθήκη αποβλήτων που προήλθαν από την παραγωγή ελαιολάδου .....	44
1.5.2. Ρόφηση φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε υποστρώματα που περιέχουν βιοεξανθράκωμα (biochar) .....	47
1.5.2.1. Προσθήκη βιοεξανθρακωμάτων που προήλθαν από διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης .....	47
1.5.2.2. Προσθήκη βιοεξανθρακωμάτων με διαφορετικό μέγεθος σωματιδίων και η επίδραση της ενσωμάτωσης τους στο έδαφος με το πέρασμα του χρόνου .....	47
1.5.2.3. Προσθήκη βιοεξανθρακωμάτων διαφορετικής προέλευσης	48
1.5.3. Ρόφηση φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο ζεόλιθο .....	50
1.5.3.1. Προσθήκη διαφορετικών ορυκτών με ή χωρίς τη χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών .....	50
1.5.3.2. Χρήση ζεόλιθου για την απομάκρυνση φυτοπροστατευτικών προϊόντων από το νερό .....	53

1.6. Ερευνητικοί σκοποί .....	53
<b>2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ .....</b>	<b>55</b>
2.1. Εδαφικά μίγματα .....	55
2.1.1. Εδαφοβελτιωτικά .....	55
2.1.2. Έδαφος .....	57
2.2. Δοκιμές προσρόφησης και εκρόφησης .....	57
2.2.1. Αντιδραστήρια .....	57
2.2.2. Παρασκευή προτύπων διαλυμάτων .....	58
2.2.3. Υλικά και όργανα .....	59
2.2.4. Αναλυτική μεθοδολογία .....	60
2.2.4.1. Μέθοδος προσδιορισμού της προσρόφησης και της εκρόφησης .....	60
2.2.4.2. Διαλύματα φόρτισης .....	60
2.2.4.3. Επίπεδα συγκεντρώσεων .....	61
2.2.4.4. Δοκιμή προσρόφησης – Δοκιμή εκρόφησης .....	61
2.2.4.5. Εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE) .....	61
2.2.4.6. Χρωματογραφική ανάλυση .....	62
2.2.4.7. Πειράματα ανάκτησης .....	62
2.2.5. Υπολογισμός ποσοστιαίας προσρόφησης – εκρόφησης, και των παραμέτρων των ισόθερμων καμπυλών .....	63
2.2.5.1. Ποσοστιαία προσρόφηση (A%) και παράμετροι ισόθερμων προσρόφησης .....	63
2.2.5.2. Ποσοστιαία εκρόφηση (D%) και παράμετροι ισόθερμων εκρόφησης .....	64
2.3. Μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων .....	65
2.3.1. Διαθέσιμη υγρασία .....	66
2.3.2. Υδατοχωρητικότητα .....	66
2.3.3. Ηλεκτρική αγωγιμότητα .....	67
2.3.4. Προσδιορισμός της τιμής του pH .....	68
2.3.5. Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων .....	68
2.3.6. Οργανικός άνθρακας .....	70
2.3.7. Ολικό άζωτο με τη μέθοδο Kjeldahl .....	71
2.3.8. Ανάλυση κοκκομετρικής σύστασης .....	73

<b>3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ</b>	75
3.1. Μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων	75
3.2. Χαρακτηριστικά αναλυτικής μεθοδολογίας	78
3.2.1. Ποιοτική ανάλυση – Χρόνος κατακράτησης	78
3.2.2. Ποσοτική ανάλυση – Καμπύλες αναφοράς	78
3.2.3. Ποσοτική ανάλυση – Ελέγχος αναλυτικής μεθόδου	80
3.3. Προσρόφηση – Εκρόφηση	81
3.3.1. Linuron	81
3.3.1.1. Έδαφος	81
3.3.1.2. Άνθρακας	82
3.3.1.3. Κοπριά	86
3.3.1.4. Υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος	86
3.3.1.5. Υπολείμματα σπόρων αγριαγκινάρας	88
3.3.1.6. Ζεόλιθος	91
3.3.1.7. Σύγκριση εδάφους και εδαφικών μιγμάτων	92
3.3.2. Fosthiazate	94
3.3.2.1. Έδαφος	94
3.3.2.2. Άνθρακας	96
3.3.2.3. Κοπριά	98
3.3.2.4. Υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος	100
3.3.2.5. Ζεόλιθος	101
3.3.2.6. Σύγκριση εδάφους και εδαφικών μιγμάτων	104
3.3.3. Σύγκριση μεταξύ εδάφους και εδαφικών μιγμάτων	105
<b>4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b>	108
4.1. Προσρόφηση και εκρόφηση του ζιζανιοκτόνου linuron	108
4.2. Προσρόφηση και εκρόφηση του νηματωδοκτόνου fosthiazate	110
4.3. Προσρόφηση φυτοπροστατευτικών ουσιών σε εδαφικά μίγματα	112
4.4. Συμπεράσματα	114
<b>5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	117

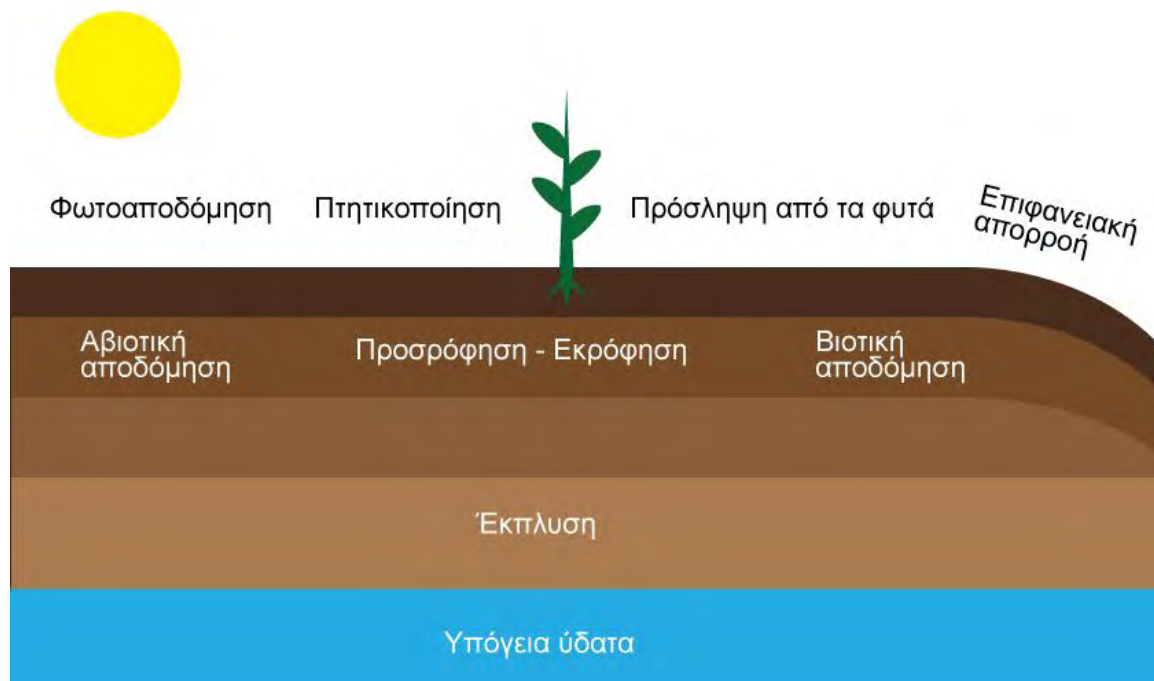
## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1. ΤΥΧΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μια αυξητική τάση στη χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Ωστόσο, η αλόγιστη χρήση τους μπορεί να επιφέρει περιβαλλοντικούς κινδύνους. Γι' αυτό το λόγο, απαιτείται γνώση της τύχης και της συμπεριφοράς των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο περιβάλλον, καθώς η διαφορετική χημική σύσταση και οι ποικίλες φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφών δημιουργούν πληθώρα αλληλεπιδράσεων μεταξύ των φυτοπροστατευτικών προϊόντων και των εδαφών (Gagne et al., 2011).

Οι διεργασίες που διέπουν την τύχη και τη συμπεριφορά των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο έδαφος επιτυγχάνονται με φυσικούς, χημικούς και βιολογικούς μηχανισμούς. Ακόμη, κατηγοριοποιούνται σε διεργασίες φυσικής απομάκρυνσης όπως είναι η προσρόφηση – εκρόφηση, η πτητικοποίηση, η πρόσληψη από τα φυτά, η επιφανειακή απορροή, η έκπλυση, αλλά και σε διεργασίες διάσπασης-απομάκρυνσης όπως η χημική, η φωτοχημική και η βιολογική αποδόμηση (van der Werf, 1996; Arias-Estévez et al., 2008; Ελευθεροχωρινός, 2008; Karasali et al., 2016) (Εικόνα 1). Ωστόσο, η μεταφορά των φυτοπροστατευτικών προϊόντων μέσω των ακόρεστων ζωνών του εδάφους ελέγχεται κυρίως από τη βιοαποδόμηση και τη ρόφηση τους (Cheyns et al., 2010), καθιστώντας τις παραπάνω παραμέτρους ως τις σημαντικότερες για την τύχη των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο έδαφος (Chaplain et al., 2011; Si et al., 2005).

Σε αυτό το κεφάλαιο θα περιγραφούν οι διεργασίες που καθορίσουν την τύχη και τη συμπεριφορά των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο περιβάλλον αλλά και οι παράγοντες που επηρεάζουν την κάθε μια.



**Εικόνα 1:** Τύχη των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο περιβάλλον.

## 1.2. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ – ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ

### 1.2.1. Αποδόμηση

Η αποδόμηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών συνδέεται με την εμμόνη τους στο έδαφος. Η αρχική ποσότητα των ουσιών που εφαρμόζονται μεταβάλλεται με το πέρασμα του χρόνου. Πιο συγκεκριμένα, ο χρόνος στον οποίο μια ουσία (δραστική ουσία ή μεταβολίτης) παραμένει στο έδαφος, εκφράζεται κυρίως με το χρόνο ημιζωής ( $t_{1/2}$ ) ο οποίος παρέχει πληροφορίες για την υπολειμματική δραστηριότητα των γεωργικών φαρμάκων (Braschi et al., 2011) αλλά και για τον κίνδυνο μετακίνησης των ουσιών (Gavrilescu, 2005), καθώς οι ουσίες που χαρακτηρίζονται ως έμμονες έχουν μεγαλύτερες πιθανότητες να εκπλυθούν (Geyikci, 2011). Ο χρόνος ημιζωής ( $t_{1/2}$ ) υπολογίζεται από τη σχέση:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

και βασίζεται στην αντίδραση της κινητικής 1<sup>ης</sup> τάξης, η οποία ορίζεται ως (Beulke and Brown, 2001; Kah et al., 2007):

$$C_{(t)} = C_0 \times e^{(-kt)}$$

Όπου,

$C_{(t)}$ : η συγκέντρωση της ουσίας σε χρόνο t (mg/kg)

$C_0$ : η αρχική συγκέντρωση της ουσίας (mg/kg)

k: ο ρυθμός αποδόμησης της ουσίας

Αποτελεί μια περίπλοκη διεργασία που εξαρτάται από το έδαφος, τη δραστική ουσία και τους μεταβολίτες της (Kah et al., 2007). Για αυτό, όταν αξιολογείται η αποδόμηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών, είναι σημαντικό να λαμβάνονται υπόψη τα προϊόντα του μεταβολισμού των ουσιών, καθώς ενδέχεται να έχουν δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον (van der Werf, 1996). Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία της αποδόμησης είναι η σύσταση του εδάφους, το pH, η οργανική ουσία, η μικροβιακή δραστηριότητα, η θερμοκρασία και οι διακυμάνσεις της, η υγρασία του εδάφους, οι αερόβιες και αναερόβιες συνθήκες (Craven and Hoy, 2005; Ελευθεροχωρινός, 2008), η αλατότητα αλλά και τα θρεπτικά στοιχεία του εδάφους (Shahgholi and Ahangar, 2014). Επιπλέον παράμετροι που επιδρούν στην αποδόμηση είναι οι ιδιότητες των γεωργικών φαρμάκων όπως ο τύπος του σκευάσματος, η δόση εφαρμογής, οι επαναλαμβανόμενες εφαρμογές αλλά και οι κλιματικές συνθήκες όπως οι θερμοκρασία και οι βροχοπτώσεις (Ελευθεροχωρινός, 2008). Τέλος, η αποδόμηση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων μπορεί να μειωθεί λόγω της ρόφησης διότι περιορίζεται η συμμετοχή τους στην υδατική φάση του εδάφους, χωρίς όμως να θεωρείται αμελητέα (Guo et al., 2000).

#### 1.2.1.1. Βιοτική αποδόμηση

Η διεργασία της αποδόμησης των γεωργικών φαρμάκων χωρίζεται σε βιοτική και αβιοτική. Η βιοτική αποδόμηση είναι η διεργασία κατά την οποία οι μικροοργανισμοί του εδάφους, μέσω των φυσιολογικών λειτουργιών τους, προκαλούν τη μερική ή την πλήρη διάσπαση της φυτοπροστατευτικής ουσίας



στα ανόργανα συστατικά της (Hatzinger and Kelsey, 2005). Η βιοαποδόμηση εξαρτάται από τη μικροβιακή δραστηριότητα (Braschi et al., 2011) η οποία είναι εντονότερη σε εδάφη θερμά και υγρά, με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία (Tano, 2011) και ουδέτερο pH (Gavrilescu, 2005). Αν και υπάρχουν πολλοί τρόποι με τους οποίους πραγματοποιείται, οι σημαντικότεροι είναι μέσω βακτηρίων, μυκήτων και ενζύμων (Javaid et al., 2016) και πιο συγκεκριμένα μέσω του ενζυμικού τους συστήματος το οποίο λειτουργεί ως βιοκαταλύτης (Földényi et al., 2011). Τα κυριότερα ένζυμα που συσχετίζονται με τη βιοαποδόμηση είναι η αφυδρογονάση, η όξινη και αλκαλική φωσφατάση, η φωσφοδιεστεράση, η αρυλοσουλφατάση, η αμιδάση, η ουρεάση και η πρωτεάση (Fuller, 2005).

#### 1.2.1.2. Αβιοτική αποδόμηση

Η αβιοτική αποδόμηση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων επιτυγχάνεται μέσω της υδρόλυσης, της φωτοαποδόμησης, της οξείδωσης, της αναγωγής (Chaplain et al., 2011; Tano, 2011) και του ιονισμού (Gavrilescu, 2005).

Η φωτοχημική διάσπαση μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελεί από μόνη της μια κατηγορία αβιοτικής αποδόμησης, καθώς σε ορισμένες περιπτώσεις διαχωρίζεται από τη χημική διάσπαση. Ωστόσο, είναι ερευνητικώς τεκμηριωμένη μόνο στο εργαστήριο, καθώς στο πεδίο είναι δύσκολο να μετρηθεί με μεγάλη ακρίβεια αποκλείοντας της υπόλοιπες διεργασίες διάσπασης (Ελευθεροχωρινός, 2008). Η φωτοαποδόμηση πραγματοποιείται στην επιφάνεια του εδάφους μέσω της ηλιακής ακτινοβολίας που απορροφάται άμεσα από τη φυτοπροστατευτική ουσία ή έμμεσα από το έδαφος λειτουργώντας ως φωτοκαταλύτης (Földényi et al., 2011).

### **1.3. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ**

#### **1.3.1. Ρόφηση**

Η προσρόφηση και η εκρόφηση των γεωργικών φαρμάκων στο έδαφος συγκαταλέγονται στις σημαντικότερες παραμέτρους που καθορίζουν την τύχη τους στο περιβάλλον (Braschi et al., 2011; Wu et al., 2011) καθώς αξιολογούν

την κινητικότητα, τη βιοδιαθεσιμότητα και την πιθανότητα ρύπανσης των υπόγειων υδάτων (Singh et al., 2001).

#### 1.3.1.1. Προσρόφηση

Ο όρος προσρόφηση αναφέρεται στη « προσέλκυση και συγκράτηση των ιόντων ή μη ιονιζόμενων μορίων τους από τις επιφάνειες των ανόργανων και οργανικών κolloειδών του εδάφους» (Ελευθεροχωρινός, 2008). Αποτελεί μια ιδιαίτερα σημαντική διεργασία διότι καθορίζει τη συγκέντρωση της φυτοπροστατευτικής ουσίας στην υδατική φάση του εδάφους (Gevao et al., 2000). Για παράδειγμα, η ισχυρή προσρόφηση των ουσιών στο έδαφος οδηγεί στη μειωμένη διαθεσιμότητα τους στην υδατική φάση του εδάφους που έχει ως αποτέλεσμα την περιορισμένη μετακίνηση των ουσιών (Carter, 2000).

Η προσρόφηση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο έδαφος επιτυγχάνεται μέσω ελκτικών δυνάμεων μεταξύ της εδαφικής φάσης και των μορίων της ουσίας (Venkatesan, 2013). Πιο συγκεκριμένα, αναπτύσσονται δυνάμεις van der Waals, δεσμοί υδρογόνου, δεσμοί διπόλου-διπόλου, ιονικοί δεσμοί, ομοιοπολικοί δεσμοί, υδρόφοβοι δεσμοί, σχηματίζονται σύμπλοκα με ανταλλαγή υποκαταστατών (Gevao et al., 2000; Xing and Pignatello, 2005; Ελευθεροχωρινός 2008; Braschi et al., 2011; Gagne et al., 2011), πραγματοποιείται πρωτονίωση (Braschi et al., 2011). Ανάλογα με τις δυνάμεις που αναπτύσσονται η προσρόφηση μπορεί να χωριστεί σε φυσική, (δυνάμεις van der Waals και ηλεκτροστατικές δυνάμεις) και χημική (χημικοί δεσμοί) (Xing and Pignatello, 2005; Venkatesan, 2013). Η φυσική προσρόφηση, η οποία είναι πιο διαδεδομένη είναι εύκολα αντιστρέψιμη διαδικασία κάτι που δεν ισχύει για τη χημική προσρόφηση (Venkatesan, 2013).

Ο βαθμός προσρόφησης εξαρτάται από τις ιδιότητες του εδάφους, του γεωργικού φαρμάκου, την αρχική ποσότητα της ουσίας (Nemeth-Konda et al., 2002), αλλά και από τις κλιματικές συνθήκες (Syversen and Haarstad, 2005). Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση είναι οι φυσικοχημικές ιδιότητες της φυτοπροστατευτικής ουσίας όπως ο χημικός χαρακτήρας, το μέγεθος του μορίου, η πολικότητα, ο ιονισμός, η υδροφοβικότητα/ υδροφιλικότητα αλλά και οι ιδιότητες του εδάφους όπως τα

ανόργανα κολλοειδή, η οργανική ουσία, το pH, η ικανότητα ανταλλαγής ιόντων, η δομή του εδάφους, η θερμοκρασία, η περιεκτικότητα σε νερό (Wu et al., 2011; Chaplain et al., 2011; Ελευθεροχωρινός 2008). Έχει παρατηρηθεί ότι η ρόφηση των ασθενών οξέων και βάσεων είναι ανάλογη με την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία και αντιστρόφως ανάλογη με το pH. Επιπλέον, στην περίπτωση των ασθενών βάσεων και των μη ιονισμένων γεωργικών φαρμάκων, η ρόφηση εξαρτάται και από την περιεκτικότητα του εδάφους σε άργιλο (Weber et al., 2004). Γενικά, ο βαθμός προσρόφησης των φυτοπροστατευτικών ουσιών ακολουθεί την εξής αυξητική σειρά: ασθενή οξέα, ασθενείς βάσεις, μη ιονιζόμενα, κατιονικά (Ελευθεροχωρινός, 2008).

Ωστόσο, ο παράγοντας που επηρεάζει περισσότερο την προσρόφηση και την μετακίνηση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο έδαφος είναι η περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανικό άνθρακα (Fenoll et al., 2014a). Ιδιαίτερη σημασία έχουν τα χαρακτηριστικά της οργανικής ουσίας καθώς μπορούν να επηρεάσουν την προσροφητική ικανότητα του εδάφους (Huang et al., 2002). Έχει παρατηρηθεί ότι η οργανική ουσία στις περισσότερες περιπτώσεις αυξάνει την προσρόφηση των γεωργικών φαρμάκων στο έδαφος (Briceño et al., 2007) με αποτέλεσμα τον περιορισμό της έκπλυσης (Fenoll et al., 2014a). Εν τούτοις, η ισχυρή προσρόφηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών ενδέχεται να έχει ως αποτέλεσμα την μετακίνηση τους μέσω της επιφανειακής απορροής (Geyikci, 2011).

#### 1.3.1.2. Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης

«Ισόθερμη προσρόφησης ονομάζεται η καμπύλη που περιγράφει τη σχέση μεταξύ του προσροφημένου στα κολλοειδή του εδάφους φυτοπροστατευτικού προϊόντος και της συγκέντρωσης του στο εδαφικό διάλυμα σε σταθερή θερμοκρασία και κατάσταση ισορροπίας» (Ελευθεροχωρινός 2008).

Έχουν αναπτυχθεί πολλά μοντέλα τα οποία περιγράφουν την προσρόφηση των ουσιών σε εδαφικά υποστρώματα και στο κάθε μοντέλο υπάγονται περαιτέρω κατηγορίες, έτσι ώστε να είναι ευκολότερη η ερμηνεία των ισόθερμων καμπυλών προσρόφησης. Ωστόσο, τα ευρέως διαδεδομένα μοντέλα είναι τα παρακάτω:

- Γραμμικό μοντέλο (linear)
- Μοντέλο Freundlich
- Μοντέλο Langmuir

Τα μοντέλα του Freundlich και του Langmuir, χρησιμοποιούνται κυρίως όταν η ποσότητα της φυτοπροστατευτικής ουσίας που συγκρατείται από την εδαφική φάση είναι μεγάλη, ενώ το γραμμικό μοντέλο όταν υπάρχουν αρκετές θέσεις ρόφησης ίδιας φύσης με την ουσία (Gagne et al., 2011). Πιο συγκεκριμένα, το μοντέλο Langmuir εφαρμόζεται μόνο σε περιπτώσεις όπου το προσροφητικό μέσο έχει ομογενή επιφάνεια και δεν είναι κατάλληλο για υδρόφοβες οργανικές ουσίες. Αντιθέτως, το μοντέλο του Freundlich ενδείκνυται για υδρόφοβες ουσίες (Huang et al., 2002) και για εδάφη πλούσια σε οργανική ουσία (Xing and Pignatello, 2005).

#### 1.3.1.2.1. Γραμμικό μοντέλο (linear)

Το απλούστερο μοντέλο, το γραμμικό, χαρακτηρίζεται ως C type και περιγράφεται από τη σχέση (Huang et al., 2002; Wauchope et al., 2002; Xing and Pignatello, 2005; Gagne et al., 2011; Tano, 2011):

$$q_e = K_d \times C_{aq}$$

Όπου;

$q_e$ : η συγκέντρωση της προσροφημένης φυτοπροστατευτικής ουσίας στην εδαφική φάση (μg/g)

$C_{aq}$ : η συγκέντρωση της φυτοπροστατευτικής ουσίας στο υδατικό διάλυμα (μg/mL)

$K_d$ : ο συντελεστής κατανομής (mL/g)

Λόγω της απλότητας του μοντέλου, απαιτείται επικύρωση όταν εφαρμόζεται έτσι ώστε να αποκλειστούν οι πιθανότητες εσφαλμένης χρήσης του (Limousin et al., 2007). Η κατανομή του φυτοπροστατευτικού προϊόντος στο έδαφος και στην υδατική φάση του εδάφους εκφράζεται με το συντελεστή ρόφησης  $K_d$  (Limousin et al., 2007; Berglof et al., 2000). Οι τιμές του  $K_d$  ποικίλουν ανάλογα με την περιεκτικότητα σε οργανική ουσία. Αυτό οδήγησε

στην ανάγκη δημιουργίας ενός ακόμη συντελεστή του  $K_{oc}$ , ο οποίος αφαιρεί τη συνεισφορά της οργανικής ουσίας (Tano, 2011).

Ο συντελεστής  $K_{oc}$  υπολογίζεται από τη σχέση:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{OC\%}$$

όπου  $OC\%$  είναι η περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανικό άνθρακα (Wauchope et al., 2002; Xing and Pignatello, 2005). Ο μικρός συντελεστής προσρόφησης υποδηλώνει αυξημένες πιθανότητες έκπλυσης των γεωργικών φαρμάκων (Geyikci, 2011).

#### 1.3.1.2.2. Μοντέλο Freundlich

Το μοντέλο Freundlich είναι χαρακτηριστικό για τις ετερογενείς επιφάνειες με μεγάλη κάλυψη επιφάνειας (Rojas et al., 2013). Χαρακτηρίζεται ως εμπειρικό μοντέλο (Delle Site, 2001) και περιγράφεται από τη σχέση (Huang et al., 2002; Wauchope et al., 2002; Xing and Pignatello, 2005; Ελευθεροχωρινός 2008; Delle Site, 2001; Braschi et al., 2011; Gagne et al., 2011; Venkatesan, 2013)

$$q_e = K_f \times C_{aq}^{1/n}$$

Όπου;

$q_e$ : η συγκέντρωση της προσροφημένης φυτοπροστατευτικής ουσίας στην εδαφική φάση (μg/g)

$C_{aq}$ : η συγκέντρωση της φυτοπροστατευτικής ουσίας στο υδατικό διάλυμα (μg/mL)

$K_f$ : ο συντελεστής προσρόφησης Freundlich

$1/n$ : η κλίση της ισόθερμης καμπύλης

Το μοντέλο του Freundlich παίρνει γραμμική μορφή εάν μετατραπεί η εξίσωση στην εξής μορφή:

$$\ln(q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_{aq})$$

Η κλίση της καμπύλης ( $1/n$ ) εξαρτάται σημαντικά από το εύρος των συγκεντρώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή της ισόθερμης καμπύλης (Xing and Pignatello, 2005).

- $1/n = 1$ : C type

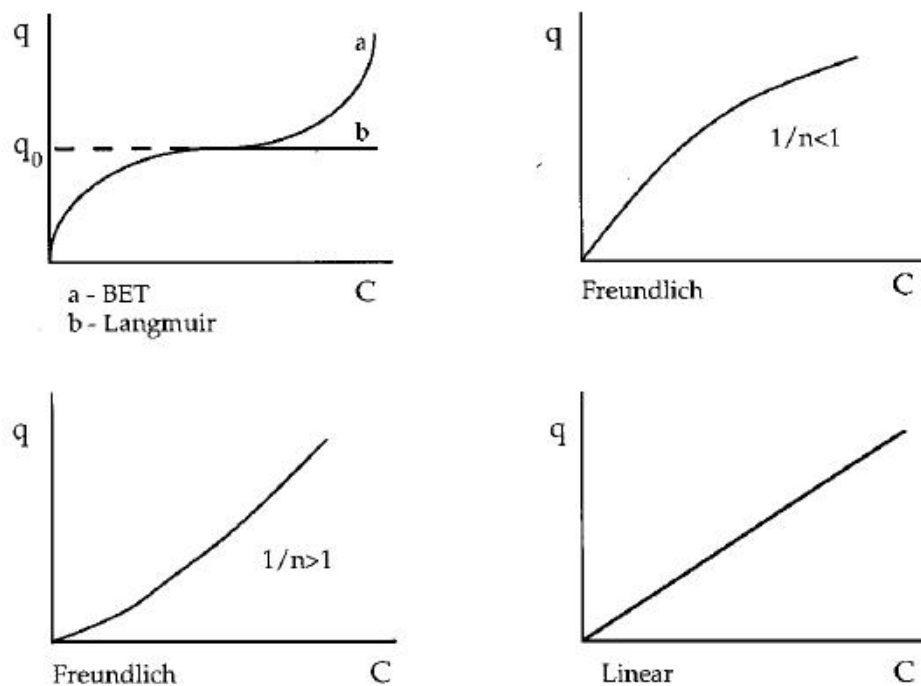
Η προσρόφηση είναι γραμμική καθώς η φυτοπροστατευτική ουσία κατανέμεται εξίσου μεταξύ της στερεάς φάσης του εδάφους και του υδατικού διαλύματος (Braschi et al., 2011). Χαρακτηρίζεται από τη συνεχή συμμετοχή της ουσίας μεταξύ των δύο φάσεων (Giles et al., 1960).

- $1/n < 1$ : H type

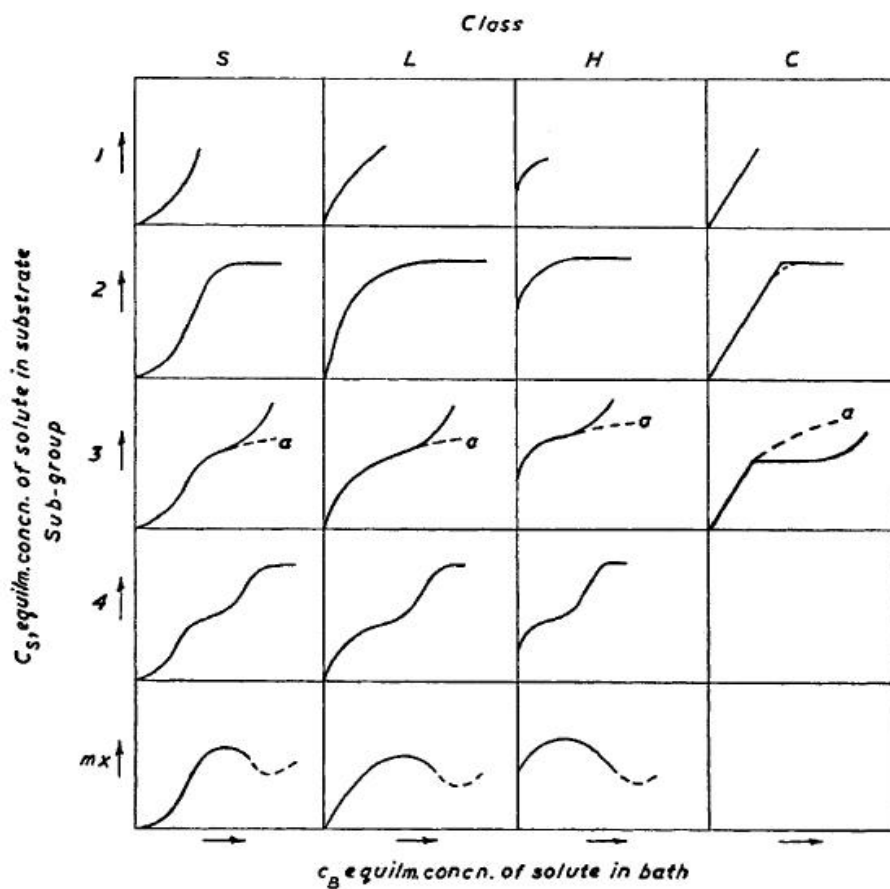
Η καμπύλη είναι κοίλη προς τα κάτω (Delle Site, 2001). Υπάρχει υψηλή συγγένεια μεταξύ της φυτοπροστατευτικής ουσίας και της στερεάς φάσης του εδάφους (Braschi et al., 2011). Λόγω της υψηλής συγγένειας, η ουσία προσροφάται πλήρως ή η παρουσία της στο υδατικό διάλυμα είναι σε πολύ χαμηλά επίπεδα (Giles et al., 1960).

- $1/n > 1$ : S type

Η καμπύλη είναι κοίλη προς τα πάνω (Delle Site, 2001). Η προσρόφηση ονομάζεται συνεργιστική διότι παρατηρείται συνεργασία μεταξύ των προσροφημένων μορίων και των καινούριων μορίων που προσεγγίζουν την επιφάνεια, προωθώντας την προσρόφηση (Braschi et al., 2011). Όταν το γεωργικό φάρμακο βρίσκεται σε μικρές συγκεντρώσεις, υπάρχει έντονος ανταγωνισμός μεταξύ των μορίων του και των μορίων του νερού για τις θέσεις πρόσδεσης στη στερεά φάση του εδάφους (Ghosh and Singh, 2009). Σε αυτόν τον τύπο, η προσρόφηση είναι ευκολότερη όσο αυξάνεται η συγκέντρωση της φυτοπροστατευτικής ουσίας (Giles et al., 1960).



Εικόνα 2. Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης (Delle site, 2001).



Εικόνα 3. Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης (Giles, 1960).

#### 1.3.1.2.3. Μοντέλο Langmuir

Το μοντέλο Langmuir περιλαμβάνει τη ρόφηση ενός μονομοριακού στρώματος σε μια σειρά διαφορετικών εντοπισμένων θέσεων προσρόφησης με ομοιόμορφες ενέργειες (Rojas et al., 2013), η οποία επιτυγχάνεται μόνο σε συνθήκες χαμηλής πίεσης/ συγκέντρωσης ή σε υψηλή θερμοκρασία (Venkatesan, 2013). Είναι δυσκολότερο να προσροφηθούν τα μόρια της ουσίας όταν έχουν καταλειφθεί οι περισσότερες θέσεις της στερεάς φάσης (Giles et al., 1960), καθώς επέρχεται προοδευτικός κορεσμός (Limousin et al., 2007). Χαρακτηρίζεται ως L type (Delle Site, 2001) και περιγράφεται από τη σχέση (Huang et al., 2002; Gagne et al., 2011; Venkatesan, 2013):

$$q_e = q_e = \frac{(Q_{\max} \times b \times C_{aq})}{(1 + b \times C_{aq})}$$

όπου

$q_e$ : η συγκέντρωση της προσροφημένης φυτοπροστατευτικής ουσίας στην εδαφική φάση (μg/g)

$C_{aq}$ : η συγκέντρωση της φυτοπροστατευτικής ουσίας στο υδατικό διάλυμα (μg/mL)

$b$ : η παράμετρος της αλληλεπίδρασης μεταξύ της ουσίας και της στερεάς φάσης του εδάφους (mL/μg)

$Q_{\max}$ : η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης (μg/mL)

#### 1.3.1.3. Εκρόφηση

Η προσρόφηση χαρακτηρίζεται ως αντιστρεπτή ή μη (Gevao et al., 2000) και καθορίζει τη διεργασία της εκρόφησης. Ως εκρόφηση ορίζεται η «αποδέσμευση ή απομάκρυνση των προσροφημένων ιόντων ή μη ιονιζόμενων μορίων της φυτοπροστατευτικής ουσίας από τα κολλοειδή του εδάφους και η μετακίνησή τους στο εδαφικό διάλυμα» (Ελευθεροχωρινός 2008). Αποτελεί μία εξίσου σημαντική διεργασία διότι καθορίζει τον ρυθμό απελευθέρωσης των γεωργικών φαρμάκων και την πιθανότητα μετακίνησής τους. Όπως και στην προσρόφηση, έτσι και στην εκρόφηση, η περιεκτικότητα



σε οργανική ουσία είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει σημαντικά την διεργασία (Liu, 2010).

#### 1.3.1.4. Υστέρηση

Σε ορισμένες περιπτώσεις γίνεται αναφορά για το φαινόμενο της υστέρησης, χωρίς να έχει διευκρινιστεί πλήρως η αιτία του φαινομένου. Μάλιστα, παρατηρείται όταν οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης και εκρόφησης αποκλίνουν καθώς η καμπύλη της εκρόφησης μετατοπίζεται προς τα επάνω (Xing and Pignatello, 2005). Ουσιαστικά αποτελεί μια εκδήλωση μη ιδανικής συμπεριφοράς των μοντέλων ρόφησης που σχετίζονται με τις αλληλεπιδράσεις των υδρόφοβων οργανικών χημικών ουσιών και των εδαφών – υποστρωμάτων (Weber et al., 1998).

Η υστέρηση μπορεί να οφείλεται σε διαφορετικούς τύπους πειραματικών τεχνικών, στη μη αντιστρέψιμη προσρόφηση σε συγκεκριμένες θέσεις, σε αργό ρυθμό εκρόφησης, στη παγίδευση των προσροφημένων μορίων (Weber et al., 1998). Επιπλέον, συνδέεται με τις διαφορές που παρατηρούνται στους μηχανισμούς της προσρόφησης και της εκρόφησης (Venkatesan, 2013).

Το φαινόμενο εκφράζεται από το συντελεστή υστέρησης (HI) ο οποίος σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και συγκέντρωσης ορίζεται ως (Huang et al., 1998):

$$HI = \frac{q_e^d}{q_e^s}$$

Όπου,

$q_e^s$ : η συγκέντρωση της προσροφημένης φυτοπροστατευτικής ουσίας στην εδαφική φάση στη δοκιμή προσρόφησης.

$q_e^d$ : η συγκέντρωση της προσροφημένης φυτοπροστατευτικής ουσίας στην εδαφική φάση στη δοκιμή εκρόφησης.

Όταν ο συντελεστής υστέρησης ισούται με το μηδέν, η προσρόφηση θεωρείται αντιστρεπτή και δεν λαμβάνεται υπόψη η υστέρηση, ενώ οι υψηλές

τιμές του συντελεστή υποδηλώνουν ότι οι ουσίες προσροφούνται ισχυρά στο υπόστρωμα (Gagne et al., 2011).

#### 1.3.1.5. Μετρήσεις ρόφησης

Για να προβλεφθεί η μετακίνηση των γεωργικών φαρμάκων χρειάζονται μετρήσεις ρόφησης (Sakaliene et al., 2007). Παρακάτω αναλύονται οι κυριότερες μετρήσεις ρόφησης.

##### *1.3.1.5.1. Δοκιμή ισορροπίας (Batch equilibration)*

Η δοκιμή ισορροπίας ή σε ισορροπία πραγματοποιείται σύμφωνα με την κατευθυντήρια οδηγία 106, όπως αναπτύχθηκε από τον Διεθνή Οργανισμό για την Οικονομική Συνεργασία και Ανάπτυξη (OECD, 2001). Μέσω της εργαστηριακής αυτής δοκιμής υπολογίζεται η προσρόφηση και η εκρόφηση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων, αλλά και γενικότερα των χημικών ουσιών, δίνοντας πληροφορίες για τη μετακίνηση τους στο έδαφος, στο νερό και στην ατμόσφαιρα. Η δοκιμή ισορροπίας περιγράφεται στο κεφάλαιο «Υλικά και Μέθοδοι».

##### *1.3.1.5.2. Λυσίμετρα*

Τα λυσίμετρα χρησιμοποιούνται σύμφωνα με την κατευθυντήρια οδηγία 22, όπως αναπτύχθηκε από τον Διεθνή Οργανισμό για την Οικονομική Συνεργασία και Ανάπτυξη (OECD, 2000). Αποτελούν δοκιμή πεδίου και λαμβάνονται υπόψη οι περιβαλλοντικές συνθήκες, ενώ ταυτόχρονα επιτρέπεται η καλλιέργεια φυτών. Ακόμη, είναι δυνατή η σύγκριση μεταξύ διαφορετικών εδαφών μέσω των συνεχόμενων δειγματοληψιών. Η χρονική διάρκεια της δοκιμής δεν πρέπει να είναι μικρότερη των δύο ετών και απαιτούνται τουλάχιστον δύο επαναλήψεις για κάθε έδαφος, ενώ αξιολογούνται δύο διαφορετικά συστήματα κατακρημνίσεων - άρδευσης. Επιπλέον, το λυσίμετρο καλύπτει επιφάνεια τουλάχιστον 0,5 m<sup>2</sup> και βάθος 1–1,5 m (OECD, 2000; Francaviglia et al., 2000). Ωστόσο, οι πληροφορίες που παρέχονται ανταποκρίνονται κυρίως στη διεργασία της έκπλυσης.

#### 1.3.1.5.3. Μαθηματικές εξισώσεις

Οι προβλέψεις για την κινητικότητα των γεωργικών φαρμάκων μπορούν να βελτιωθούν μέσω μαθηματικών εξισώσεων. Ο προσδιορισμός του συντελεστή προσρόφησης  $K_d$  των φυτοπροστατευτικών ουσιών μπορεί να επιτευχθεί μέσω διαφορετικών εξισώσεων που βασίζονται στις ιδιότητες του εδάφους, όπως το pH, η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία (Ο.Ο), η περιεκτικότητα σε άργιλο (clay content – Cl). Παρακάτω δίνονται ορισμένες εξισώσεις (Weber et al., 2004):

- Linuron:  $K_d = 4 + 1,83 (O.O) \pm 1,2$
- Atrazine:  $K_d = 4,1 + 0,43(O.O) + 0,09(Cl) - 0,81(pH) \pm 1$
- Dicrotophos:  $K_d = -8,2 + 9,3 (O.O) - 1,75(O.O)^2 \pm 1,2$

#### 1.3.2. Έκπλυση

Έκπλυση ονομάζεται η διεργασία μετακίνησης των φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε βαθύτερα εδαφικά στρώματα και τελικά στα υπόγεια ύδατα (Fenoll et al., 2014a). Επιτελείται με δύο διαφορετικούς τρόπους, καθώς σε ορισμένες περιπτώσεις οφείλεται στις κοιλότητες του εδάφους οι οποίες δημιουργούν τριχοειδές φαινόμενο και προκαλείται διείσδυση του νερού, ενώ σε άλλες περιπτώσεις οφείλεται στους μακροπόρους του εδάφους, η χωρική τοπολογία των οποίων καθορίζει την ταχύτητα και την έκταση της ροής του νερού (Clothier, and Green, 2005). Κρίνεται σημαντική λόγω της δυνητικής ρύπανσης των επιφανειακών αλλά και των υπογείων υδάτων (van der Werf, 1996; Carter, 2000). Ωστόσο, η περιορισμένη έκπλυση είναι επιθυμητή διότι ανακατανέμει τις φυτοπροστατευτικές ουσίες στο έδαφος, ενισχύοντας την αποτελεσματικότητά τους (Ελευθεροχωρινός, 2008).

Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία της έκπλυσης είναι το pH του εδάφους, η οργανική ουσία αλλά και η σύσταση του εδάφους, οι βροχοπτώσεις, η προσρόφηση των γεωργικών φαρμάκων στο έδαφος (Gavrilescu, 2005; Ελευθεροχωρινός, 2008), ο ρυθμός αποδόμησης τους (Rao and Hornsby, 1993), ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης/ νερού  $K_{ow}$

(Marchesan et al. 2015), το βάθος του υδροφόρου ορίζοντα και το δίκτυο αποστράγγισης (van der Werf, 1996). Επιπλέον, μια σημαντική παράμετρος είναι η διαλυτότητα καθότι τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα που έχουν υψηλή διαλυτότητα στο νερό τείνουν να εκπλύνονται ευκολότερα λόγω της μειωμένης προσρόφησης (Geyikci, 2011). Γενικά, όταν επικρατούν συνθήκες κορεσμού του εδάφους, αναμένεται αργή έκπλυση σε εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε άργιλο και γρήγορη σε εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε άμμο και χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία (Sakaliene et al., 2007).

#### 1.3.2.1. Εκτίμηση κινδύνου έκπλυσης

##### *1.3.2.1.1. Δείκτης GUS*

Για την αξιολόγηση της πιθανότητας έκπλυσης χρησιμοποιείται ο δείκτης GUS (Groundwater Ubiquity Score) ο οποίος συνδυάζει το χρόνο ημιζωής ( $t_{1/2}$ ) των φυτοπροστατευτικών ουσιών και τον συντελεστή  $K_{oc}$  μέσω της σχέσης:

$$GUS = \log 10 \left( t_{\frac{1}{2}} \right) \times (4 - \log 10(K_{oc}))$$

Ουσίες οι οποίες έχουν δείκτη  $GUS > 2,8$  κατηγοριοποιούνται ως ουσίες με μεγαλύτερο κίνδυνο να εκπλυθούν, ενώ ουσίες με δείκτη  $GUS < 1,8$  κατηγοριοποιούνται ως ουσίες με περιορισμένο κίνδυνο να εκπλυθούν (Gustafson, 1989). Όταν ο συντελεστής  $K_{oc}$  λαμβάνει μικρές τιμές αυξάνονται οι πιθανότητες έκπλυσης των γεωργικών φαρμάκων καθώς αυξάνεται η συγκέντρωσή τους στην υδατική φάση (Rao and Hornsby, 1993). Γενικότερα, όταν η προσρόφηση και η αποδόμηση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο έδαφος είναι ασθενής, αυξάνονται οι πιθανότητες έκπλυσης των ουσιών (Gavrilescu, 2005).

##### *1.3.2.1.2. Μοντέλα FOCUS*

(<https://esdac.jrc.ec.europa.eu/projects/focus-dg-sante>)

Η αναγκαιότητα πρόβλεψης της τύχης των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο περιβάλλον οδήγησε στην ανάπτυξη μοντέλων που εκτιμούν τη μετακίνηση των ουσιών. Τα σημαντικότερα μοντέλα εντάσσονται στο FOCUS

(FORum for the Co-ordination of pesticide fate models and their USe) όπου μέσω διαφορετικών σεναρίων εκτιμάται ο κίνδυνος μόλυνσης τόσο των επιφανειακών όσο και των υπογείων υδάτων. Το κάθε μοντέλο αποτελείται από μαθηματικές εξισώσεις και βασίζεται σε υπάρχουσες πληροφορίες και μετρήσεις σε διαφορετικές συνθήκες, για διαφορετικούς συνδυασμούς εδαφών και γεωργικών φαρμάκων. Τα σημαντικότερα μοντέλα εκτίμησης του κινδύνου έκπλυσης είναι τα παρακάτω:

- PEARL (Pesticide Emission Assessment at Regional and Local scales)  
(<https://esdac.jrc.ec.europa.eu/projects/pearl>)

Είναι ένα μονοδιάστατο αριθμητικό μοντέλο που χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της έκπλυσης των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα υπόγεια ύδατα και στα εννέα διαφορετικά σενάρια του FOCUS, συμπεριλαμβάνοντας όλες τις πιθανές καλλιέργειες.

- PRZM (Pesticide Root Zone Model)  
(<https://esdac.jrc.ec.europa.eu/projects/przmgw>)

Αποτελεί ένα μονοδιάστατο μοντέλο που προβλέπει τη μετακίνηση των χημικών ουσιών σε ακόρεστα εδάφη και χρησιμοποιείται κυρίως σε σενάρια τα οποία αφορούν τα επιφανειακά ύδατα και πιο συγκεκριμένα τις περιπτώσεις επιφανειακής απορροής.

- MACRO  
(<https://esdac.jrc.ec.europa.eu/projects/macro-0>)

Είναι ένα μονοδιάστατο αριθμητικό μοντέλο που χρησιμοποιείται σε ένα σενάριο, το οποίο αφορά τα υπόγεια ύδατα και σε έξι από τα δέκα σενάρια του FOCUS που αφορούν τα επιφανειακά ύδατα και τα συστήματα απορροής.

- PELMO  
(<https://esdac.jrc.ec.europa.eu/projects/pelmo>)

Είναι ένα μονοδιάστατο αριθμητικό μοντέλο το οποίο αξιολογεί τον κίνδυνο μόλυνσης των υπογείων υδάτων από τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα αλλά και από ορισμένους μεταβολίτες τους.

### 1.3.3. Επιφανειακή απορροή

Επιφανειακή απορροή ονομάζεται η οριζόντια μετακίνηση του νερού όταν το νερό δεν μπορεί να διεισδύσει στο έδαφος και προκαλείται κυρίως λόγω των βροχοπτώσεων (Rao and Hornsby 1993). Όμως, η οριζόντια μετακίνηση του νερού μαζί με τις διαλυμένες ουσίες που περιέχονται σε αυτό, δύναται να προκαλέσει ρύπανση των επιφανειακών (van der Werf, 1996) αλλά και των υπογείων υδάτων (Gavrilescu, 2005).

Επηρεάζεται από αρκετούς παράγοντες με σημαντικότερους τα χαρακτηριστικά των βροχοπτώσεων, το χρονικό διάστημα μεταξύ της εφαρμογής του φυτοπροστατευτικού προϊόντος και της βροχόπτωσης, τον τρόπο εφαρμογής, τη δομή του εδάφους, την ύπαρξη διάβρωσης αλλά και τις ιδιότητες της ουσίας με ιδιαίτερη έμφαση στη διαλυτότητα (Willis et al., 1982).

### 1.3.4. Πτητικοποίηση

Πτητικοποίηση ονομάζεται η μεταφορά των ουσιών από την υδατική φάση του εδάφους στην ατμόσφαιρα (Braschi et al., 2011) και εκφράζεται μέσω του συντελεστή Henry (Tano, 2011), ο οποίος προκύπτει από τη σχέση (Gavrilescu, 2005):

$$H = \frac{\text{Πίεση ατμών}}{\text{Διαλυτότητα}}$$

Οι χαμηλές τιμές συντελεστή Henry υποδηλώνουν ότι οι φυτοπροστατευτικές ουσίες μπορούν να προσροφηθούν στο έδαφος (Tano, 2011). Αντιθέτως, οι υψηλές τιμές του συντελεστή αντιστοιχούν σε ουσίες που πτητικοποιούνται εύκολα και μπορούν να μεταφερθούν στην ατμόσφαιρα. Μεταφορά στην αέρια φάση μπορεί να συμβεί και μέσω του drifting, το οποίο είναι μια διαδικασία που επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία, την υγρασία και την ταχύτητα του ανέμου (Geyikci, 2011).

Γενικά οι ιδιότητες του εδάφους όπως η δομή του, η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία και η υγρασία επιδρούν σημαντικά στη διεργασία της πτητικοποίησης (Gavrilescu, 2005). Για να μειωθεί ο κίνδυνος

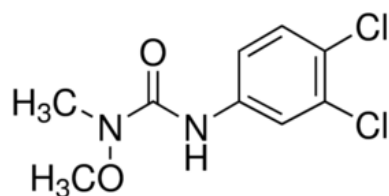
πτητικοποίησης, ιδιαίτερα όταν επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες, συνιστάται άμεση ενσωμάτωση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων και προτίμηση σκευασμάτων που βρίσκονται σε κοκκώδη μορφή ή σε αιωρήματα μικροκαψουλών (Ελευθεροχωρινός, 2008).

#### 1.4. ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ

Στο κεφάλαιο δίνονται πληροφορίες για τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα που χρησιμοποιήθηκαν αλλά και για τη ρόφηση ουσιών που ανήκουν στην ίδια ομάδα.

##### 1.4.1. Linuron

Το linuron (Εικόνα 4) είναι διασυστηματικό προφυτρωτικό και μεταφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο το οποίο χρησιμοποιείται για την καταπολέμηση των ετήσιων αγρωστωδών και πλατύφυλλων ζιζανίων (Ελευθεροχωρινός, 2008). Ανήκει στα παράγωγα ουρίας που κατατάσσονται στους παρεμποδιστές του φωτοσυστήματος II. Απορροφάται κυρίως από τις ρίζες αλλά και από το φύλλωμα, ενώ μεταφέρεται ακροπεταλικά μέσω των αγγείων του ξύλου (Ζιώγας και Μαρκόγλου 2010).



Εικόνα 4. Χημική δομή του linuron.

Στη χώρα μας έχει εγκριθεί το σκεύασμα Linagan 50 SC, το οποίο εφαρμόζεται κυρίως σε κηπευτικές καλλιέργειες. Ορισμένα ζιζάνια που αντιμετωπίζονται είναι η αντράκλα (*Portulaca oleracea*), το σινάπι (*Sinapis arvensis*), τα βλήτα (*Amaranthus* spp). Ωστόσο έχουν αναφερθεί και ανθεκτικά ζιζάνια όπως ο αγριοβίκος (*Vicia* spp), η αγριοβρώμη (*Avena* spp), η μεγαλόκαρπη κολλητσίδα (*Galium aparine*). Η δόση εφαρμογής κυμαίνεται από 90–190 g ανά στρέμμα και η επιλογή της δόσης εξαρτάται από το είδος της καλλιέργειας και τον τύπο του εδάφους. Υπάρχουν αυξημένοι κίνδυνοι

εμφάνισης φυτοτοξικότητας στις μεταφυτρωτικές εφαρμογές όταν επικρατεί ζεστός καιρός όπως και στις προφυτρωτικές εφαρμογές σε αμμώδη, αβαθή εδάφη. Επιπλέον, παρατηρείται μειωμένη αποτελεσματικότητα του ζιζανιοκτόνου όταν εφαρμόζεται σε οργανικά εδάφη.

#### 1.4.1.1. Ρόφηση παραγώγων ουρίας

Η ρόφηση των παραγώγων ουρίας στο έδαφος θεωρείται σχετικά αργή ωστόσο, καθορίζεται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της κάθε ουσίας αλλά και από τα χαρακτηριστικά του εδάφους (Hussain et al., 2015). Επηρεάζεται από το pH, από την περιεκτικότητα του εδάφους σε νερό, σε οργανικό άνθρακα, σε άργιλο (Berglöf et al., 2000) από το συντελεστή κατανομής οκτανόλης/νερού ( $\text{LogP}_{\text{ow}}$ ) (Sánchez-Camazano et al., 2003) και σε μικρότερο βαθμό από την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (Liu, 2010). Τέλος, η έκπλυση των φαινυλουριών επηρεάζεται από την υγρασία, τη θερμοκρασία, την οργανική ουσία και τη δομή του εδάφους (Hussain et al., 2015).

Συγκεκριμένα το linuron έχει μέτρια παραμονή στο έδαφος και είναι σχετικά ακίνητο. Έχει παρατηρηθεί ότι η εναλλαγή ξηρών και υγρών συνθηκών ευνόησε την προσρόφηση του συγκριτικά με τη διατήρηση ξηρών συνθηκών (Haouari et al., 2006). Επιπλέον, σε εδάφη με περιεκτικότητα σε οργανική ουσία μεγαλύτερη από 2%, η προσρόφηση του linuron βρέθηκε να εξαρτάται κυρίως από την οργανική ουσία. Αντιθέτως, σε εδάφη περιεκτικότητα σε οργανική ουσία μικρότερη από 2%, η προσρόφηση επηρεάστηκε κυρίως από την περιεκτικότητα σε άργιλο (Sánchez-Camazano et al., 2010). Γενικά, η κινητικότητα του μπορεί να αυξηθεί σε ορισμένες περιβαλλοντικές συνθήκες αλλά και σε εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία με αποτέλεσμα την μετακίνηση του προς τα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα μέσω της επιφανειακής απορροής και της έκπλυσης ( U.S. EPA 1995). Το linuron έχει ανιχνευθεί σε δείγματα υπογείων υδάτων, διαφόρων περιοχών της Καταλονίας, τα οποία λήφθηκαν τα έτη 2007 και 2008. Στη δειγματοληψία του 2007, το linuron ανιχνεύθηκε σε 38 από τα 69 δείγματα με μέση συγκέντρωση 5,3 ng/L και μέγιστη συγκέντρωση 34 ng/L. Επιπλέον, για το 2008, 20 από τα 64 δείγματα ήταν θετικά, με μέση



συγκέντρωση 78,4 ng/L και μέγιστη συγκέντρωση 968 ng/L, η οποία ξεπερνούσε τα επιτρεπτά όρια. (Postigo et al., 2010).

Όσον αφορά άλλες δραστικές ουσίες που ανήκουν στην ίδια ομάδα με το linuron, έχει παρατηρηθεί ότι σε δύο εδάφη διαφορετικής σύστασης η προσρόφηση των metobromuron, isoproturon, chlortoluron, chloroxuron και difenoxuron ήταν ισχυρότερη στο έδαφος με τον περισσότερο οργανικό άνθρακα, ενώ παρατηρήθηκαν διαφορές μεταξύ των ζιζανιοκτόνων ως προς την ένταση της προσρόφησης, καθώς οι ουσίες chloroxuron και difenoxuron είχαν την ισχυρότερη προσρόφηση στα εδάφη και τη μικρότερη μετακίνηση (Fouque-Brouard and Fournier, 1996). Ομοίως, οι Cooke et al. (2004a), Boivin et al. (2005) παρατήρησαν για το isoproturon και οι Liu et al. (2010) για το diuron ότι η προσρόφηση τους συσχετίστηκε θετικά με την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία. Επιπλέον, στην περίπτωση του diuron, η εκρόφηση επηρεάστηκε αρνητικά από την υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία (Liu et al., 2010). Επίσης, η ένταση της καλλιέργειας της γης επέφερε αλλαγές στη προσροφητική ικανότητα τριών εδαφών καθώς παρατηρήθηκε αυξημένη προσρόφηση του isoproturon στις μεταχειρίσεις όπου η κατεργασία του εδάφους ήταν μειωμένη λόγω της αυξημένης περιεκτικότητας σε οργανικό άνθρακα. Για τον ίδιο λόγο, η ενίσχυση της προσρόφησης παρατηρήθηκε μόνο στα πρώτα 5 cm του εδάφους (Larsbo et al., 2009). Επιπροσθέτως, σε εδάφη που είχε τροποποιηθεί το pH τους από 3,4 έως 8,2 παρατηρήθηκε ισχυρότερη ρόφηση του diuron στα όξινα συγκριτικά με τα αλκαλικά, ενώ η μικρότερη ποσοστιαία ρόφηση καταγράφηκε σε ουδέτερο pH (Chaplain et al., 2008). Ομοίως, οι Liu et al. (2010) παρατήρησαν σε έξι εδάφη με διαφορετική σύσταση και pH, ότι ο ρυθμός προσρόφησης του diuron μειώνεται με την αύξηση του pH. Τέλος, όσον αφορά το chlortoluron, βρέθηκε ότι η προσρόφηση του επηρεάζεται κυρίως από την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανικό άνθρακα αλλά συσχετίζεται θετικά και με την περιεκτικότητα σε  $\text{CaCO}_3$  (Kodešová et al., 2011).

#### 1.4.1.2. Εδαφικά μίγματα και ρόφηση παραγώγων ουρίας

##### *1.4.1.2.1. Προσθήκη κοπριάς και άλλων οργανικών υλικών*

Σε πειράματα πεδίου αξιολογήθηκε η ρόφηση του linuron σε εδάφη όπου χρησιμοποιήθηκε κοπριά (σε ποσότητα 3 t/ ha κάθε τρία χρόνια) ή άχυρο από κριθάρι (σε ποσότητα 3 t/ha κάθε χρόνο) σε συνδυασμό με φυτά ελαιοκράμβης ως χλωρή λίπανση (σε ποσότητα 2,5 t/ha κάθε τρία χρόνια). Η κάθε μεταχείριση διαιρέθηκε περαιτέρω καθώς σε ορισμένα τεμάχια δεν εφαρμόστηκε λίπανση ενώ σε άλλα πραγματοποιήθηκε λίπανση (100 kg/ ha) με αζωτούχο λίπασμα 33,5%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Όπου εφαρμόστηκε άχυρο η λίπανση διαμορφώθηκε στα 130 kg/ha. Η εφαρμογή των οργανικών υποστρωμάτων οδήγησε σε αυξημένη προσρόφηση και μειωμένη εκρόφηση του linuron συγκριτικά με το έδαφος, ιδιαίτερα όταν εφαρμόστηκε κοπριά, όπου ο συντελεστής  $K_f$  υπολογίστηκε 2,34 mg/kg, ενώ στο έδαφος ήταν 0,94 mg/kg. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η εφαρμογή αζωτούχου λίπανσης επηρέασε θετικά τη ρόφηση καθώς καταγράφηκαν υψηλότερες τιμές στους συντελεστές προσρόφησης (1,99 mg/kg και 2,94 mg/kg για τις μεταχειρίσεις με το άχυρο και την κοπριά αντίστοιχα) (Dorado et al., 2005). Πέραν τούτου, αξιολογήθηκε η προσρόφηση ζιζανιοκτόνων της ομάδας των φαινυλουριών σε τρία εδάφη με διαφορετική σύσταση και στη συνέχεια η επίδραση της προσθήκης κομποστοποιημένης κοπριάς, φλοιού πεύκων, ινών από φλοιό καρύδας αλλά και κατακάθι από καφέ, αφού πρώτα πραγματοποιήθηκε εκχύλιση, στο έδαφος με τη μικρότερη προσροφητική ικανότητα (σε ποσοστό 10% w/w). Μεταξύ των τριών εδαφών, η προσρόφηση για όλες τις ουσίες ήταν ισχυρότερη στο έδαφος με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα. Όσον αφορά την εφαρμογή των υποστρωμάτων παρατηρήθηκε αύξηση της προσρόφησης, ωστόσο η συμπεριφορά της κάθε ουσίας ήταν διαφορετική. Γενικά, η προσρόφηση ενισχύθηκε κυρίως στις μεταχειρίσεις που περιείχαν κομποστοποιημένη κοπριά και ίνες από φλοιούς καρύδας. Πιο συγκεκριμένα, το linuron προσροφήθηκε ισχυρότερα στα εδαφικά μίγματα που περιείχαν ίνες από φλοιούς καρύδας και ασθενέστερα στα μίγματα με την κομποστοποιημένη κοπριά διότι ο συντελεστής  $\log(K_{oc})$  υπολογίστηκε 2,72 και 2,44 αντίστοιχα. Ο υψηλότερος συντελεστής  $\log(K_{oc})$  καταγράφηκε για το ζιζανιοκτόνο difenoxuron στο υπόστρωμα με τους φλοιούς της καρύδας

(3,38), ενώ ο χαμηλότερος για το fenuron (1,24) στο έδαφος. Γενικότερα, η προσθήκη των υποστρωμάτων οδήγησε σε αύξηση της περιεκτικότητας του εδάφους σε οργανική ουσία με αποτέλεσμα την ενισχυμένη ρόφηση των φαινυλουριών και τη μειωμένη διαθεσιμότητα τους για μετακίνηση στο έδαφος που συνεπάγεται και μειωμένη πιθανότητα έκπλυσης (Fenoll et al., 2015).

#### *1.4.1.2.2. Εδαφικά μίγματα που χρησιμοποιούνται σε συστήματα βιοκλινών*

Σε συστήματα βιοκλινών παρατηρήθηκε ότι η χρήση τύρφης, κοπριάς, άχυρου, φλοιού καρύδας, τεμαχιδίων από ξύλο ιτιάς και κομπόστας από απορρίμματα κήπου οδήγησε σε αυξημένη προσρόφηση των ουσιών isoproturon και linuron συγκριτικά με το έδαφος. Πιο συγκεκριμένα, η ασθενέστερη προσρόφηση όλων των ουσιών καταγράφηκε στο έδαφος, όπου ο συντελεστής  $K_f$  καταγράφηκε 2,86 L/kg για το linuron και 2,12 L/kg για το isoproturon. Στο υπόστρωμα της τύρφης ο συντελεστής  $K_f$  βρέθηκε 192,57 L/kg και 57,27 L/kg για το linuron και το isoproturon αντίστοιχα. Όσον αφορά το linuron, παρατηρήθηκε ισχυρή προσρόφηση και στα υποστρώματα του άχυρου και της κομπόστας από απορρίμματα κήπου και ασθενέστερη στο υπόστρωμα με τα τεμαχίδια από ξύλο ιτιάς (De Wilde et al., 2009).

#### *1.4.1.2.3. Προσθήκη αποβλήτων που προήλθαν από την παραγωγή ελαιολάδου*

Επιπλέον, μελετήθηκε σε πειράματα αγρού και εργαστηρίου, η χρήση αυτούσιων στερεών αποβλήτων (amendements) που προήλθαν από τη χημική εξαγωγή του ελαιολάδου από τους ελαιοπυρήνες που προέκυψαν από σύστημα εξαγωγής ελαιολάδου δύο φάσεων (de-oiled two-phase olive mill waste). Στα πειράματα αγρού χρησιμοποιήθηκαν τα στερεά απόβλητα σε ελαιώνες της Ισπανίας, σε δύο διαφορετικές ποσότητες (30 και 60 t/ha). Η εφαρμογή των αποβλήτων γινόταν επιφανειακά κάθε Φεβρουάριο για επτά συνεχόμενα έτη, και ακολουθούσε η ενσωμάτωση τους στο έδαφος. Αξιολογήθηκε η επίδραση των αποβλήτων τη χρονιά που έγινε η τελευταία εφαρμογή και δύο έτη μετά από αυτήν. Στα εργαστηριακά πειράματα εφαρμόστηκαν τα στερεά απόβλητα στο έδαφος σε ποσοστό 5% και 10%. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη των αποβλήτων ενίσχυσε την προσρόφηση του diuron. Πιο αναλυτικά, η εφαρμογή μεγάλων

ποσοτήτων οδήγησε σε ισχυρότερη προσρόφηση, ιδιαίτερα δύο χρόνο μετά την τελευταία εφαρμογή, όπου ο συντελεστής  $K_f$  καταγράφηκε 20,5 mL/g, ενώ στο έδαφος 7,63 mL/g. Στα εργαστηριακά πειράματα ο συντελεστής  $K_f$  βρέθηκε μεγαλύτερος συγκριτικά με τα πειράματα αγρού καθώς υπολογίστηκε 32 mL/g όταν εφαρμόστηκαν τα απόβλητα σε ποσοστό 10% (Cabreria et al., 2010).

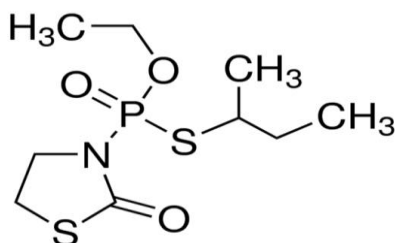
#### 1.4.1.2.4. Προσθήκη βιοεξανθρακωμάτων (*biochar*)

Ακόμη, η χρήση βιοεξανθρακώματος που προήλθε από πυρόλυση ξύλου ευκαλύπτου στους 450 °C και στους 850 °C σε ποσότητες 0,1%, 0,5%, 1%, 2%, 5% και 0,1%, 0,2%, 0,5%, 0,8%, 1% αντίστοιχα, οδήγησε σε ενισχυμένη προσρόφηση του *diuron* ιδιαίτερα όταν πραγματοποιήθηκε πυρόλυση στους 850 °C, υποδεικνύοντας τη σημαντικότητα της θερμοκρασίας όπου πραγματοποιείται η πυρόλυση για την παραγωγή του προϊόντος (Yu et al., 2006). Ομοίως, χρησιμοποιήθηκε βιοεξανθράκωμα προερχόμενο από άχυρο ρυζιού μετά από πυρόλυση στους 450 °C και 600 °C το οποίο ενσωματώθηκε στο έδαφος σε ποσοστό 1%, 5% και 10%. Παρατηρήθηκε ότι η προσρόφηση του *isoproturon* ήταν ισχυρότερη στις μεταχειρίσεις όπου είχε εφαρμοστεί το προϊόν ύστερα από πυρόλυση στους 600 °C και σε ποσοστό 5% και 10% όπου ο συντελεστής  $\log(K_{oc})$  υπολογίστηκε 4 mL/g, ενώ στο έδαφος 2,4 mL/g (Jin et al., 2016). Τέλος, παρατηρήθηκε για τα ζιζανιοκτόνα *linuron*, *diuron* και *monuron*, ότι προσροφήθηκαν ισχυρότερα σε βιοεξανθρακώματα από ξύλο δένδρων (πυρόλυση στους 510 °C), ξύλο και φύκια (600 – 700 °C), απόβλητα γουρουνιών (600 – 700 °C) ή γαλόπουλων (700 – 800 °C), κέλυφος καρυδιού (900 °C), συγκριτικά με το έδαφος. Εντονότερη προσρόφηση καταγράφηκε στις μεταχειρίσεις που περιείχαν βιοεξανθράκωμα από κέλυφος καρυδιού και από ξύλο δένδρων ενώ η ασθενέστερη στο προϊόν που προήλθε από ξύλο δένδρων και φύκια. Όσον αφορά τις φυτοπροστατευτικές ουσίες, οι υψηλότεροι συντελεστές  $K_f$  καταγράφηκαν για το *linuron*, όπου ο χαμηλότερος συντελεστής καταγράφηκε στο έδαφος (63,67 mg/kg) και ο υψηλότερος στο βιοεξανθράκωμα που προήλθε από ξύλο δένδρων (1306,95 mg/kg). Στα παραπάνω υποστρώματα καταγράφηκαν οι τιμές 22,22 mg/kg και 1216,58 mg/kg για το *diuron*, 6,94 mg/kg και 1236,97 mg/kg για το *monuron* αντίστοιχα. Λόγω της ισχυρής προσρόφησης στο υπόστρωμα που περιείχε

βιοεξανθράκωμα από κέλυφος καρυδιών, δεν ήταν δυνατός ο προσδιορισμός του συντελεστή  $K_f$  (Wang et al., 2015).

#### 1.4.2. Fosthiazate

Το fosthiazate (Εικόνα 5) είναι διασυστηματικό νηματωδοκτόνο και εντομοκτόνο το οποίο ανήκει στην υποομάδα των ετεροκυκλικών οργανοφωσφορικών παραγώγων. Ο μηχανισμός δράσης των οργανοφωσφορικών είναι η μη αναστρέψιμη παρεμπόδιση του ενζύμου ακετυλοχολινεστεράση (AChE) (Ζιώγας και Μαρκόγλου 2010).



**Εικόνα 5.** Χημική δομή του fosthiazate.

Στη χώρα μας κυκλοφορεί το εμπορικό σκεύασμα Nemathorin 150 EC, το οποίο είναι νηματωδοκτόνο – εντομοκτόνο επαφής και στομάχου. Εφαρμόζεται σε καλλιέργειες πατάτας και τομάτας για την αντιμετώπιση κυστονηματωδών (*Globodera rostochiensis* και *Globodera pallida*) και κομβονηματωδών (*Meloidogyne* spp.) αντίστοιχα. Επιπλέον, χρησιμοποιείται και για την αντιμετώπιση σιδηροσκωλήκων (*Agriotes* spp.) σε καλλιέργειες πατάτας. Η συνιστώμενη δόση είναι 3 kg/ στρέμμα για τους νηματώδεις και 2 kg/ στρέμμα για τους σιδηροσκώληκες και επιτρέπεται μόνο μια εφαρμογή στο ίδιο έτος. Το σκεύασμα χρησιμοποιείται 0-3 ημέρες πριν τη φύτευση ή τη μεταφύτευση και απαιτείται ενσωμάτωση σε βάθος 10-15 cm.

##### 1.4.2.1. Ρόφηση οργανοφωσφορικών

Από έρευνες που έχουν γίνει προκύπτει ότι ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει την προσρόφηση του fosthiazate στο έδαφος είναι η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία. Πιο συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν τρία διαφορετικά εδάφη με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες και μελετήθηκε η συμπεριφορά του

fosthiazate στο έδαφος. Η προσρόφηση του ήταν ασθενής σε όλα τα εδάφη όμως, παρατηρήθηκε μια αυξητική τάση στο έδαφος με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε οργανική ουσία (Qin et al., 2004). Ομοίως, αξιολογήθηκε η προσρόφηση του σε εδάφη τα οποία είχαν διαφορετική κοκκομετρική σύσταση, pH και περιεκτικότητα σε οργανική ουσία. Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι ο παράγοντας που επηρέασε την προσρόφηση του νηματωδοκτόνου στο έδαφος ήταν η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία. Ωστόσο, σε καμία περίπτωση δεν παρατηρήθηκε ισχυρή προσρόφηση στο έδαφος (Pantelidis et al., 2006) δημιουργώντας ανησυχίες για ενδεχόμενο κίνδυνο έκπλυσης (Qin et al., 2004). Επιπροσθέτως, σε τρία εδάφη με διαφορετική σύσταση, παρατηρήθηκε αυξημένος κίνδυνος έκπλυσης στο όξινο έδαφος με την μικρότερη περιεκτικότητα σε οργανική ουσία (Karpouzas et al., 2007).

Γενικότερα για την ομάδα των οργανοφωσφορικών έχει μελετηθεί η προσρόφηση διαφόρων δραστικών ουσιών στο έδαφος. Αξιολογήθηκε η προσρόφηση και η εκρόφηση των ουσιών diazinon και propetamphos σε πέντε εδάφη με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες. Παρατηρήθηκε ισχυρή προσρόφηση και μειωμένη εκρόφηση των εντομοκτόνων καθώς και θετική συσχέτιση μεταξύ της προσρόφησης και της οργανικής ουσίας του εδάφους (Cooke et al., 2004b). Παρόμοια ήταν και τα αποτελέσματα για το methyl parathion σε τέσσερα διαφορετικά εδάφη (Rama Krishna and Philip, 2008) αλλά και για το pyraclofos, στο οποίο παρατηρήθηκε ασθενής προσρόφηση σε όλα τα εδάφη, αλλά η μέγιστη ποσοστιαία προσρόφηση καταγράφηκε στο έδαφος που περιείχε την περισσότερη οργανική ουσία (Yang et al., 2008). Τέλος, σε τέσσερα εδάφη καρστικών τοπίων όπου επικρατεί γρήγορη διείσδυση των ομβρίων υδάτων, οι ουσίες diazinon, dimethoate, methyl parathion, και sulfotep χαρακτηρίστηκαν ως ουσίες με υψηλή κινητικότητα και αυξημένη πιθανότητα μόλυνσης των υπογείων υδάτων διότι δεν προσροφήθηκαν ισχυρά στο έδαφος (Alfonso et al., 2017).

#### 1.4.2.2. Εδαφικά μίγματα και ρόφηση οργανοφωσφορικών

##### *1.4.2.2.1. Προσθήκη κοπριάς και άλλων οργανικών υλικών*

Η χρήση κοπριάς από κοτόπουλα, κομποστοποιημένης λυματολάσπης μαζί με κλαδιά δένδρων και στερεών παραπροϊόντων από την εξαγωγή ελαιολάδου (orujiillo) (σε ποσοστό 2%, 5% και 10%) επηρέασαν την προσρόφηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών chlorpyrifos και chlorfenvinphos. Παρατηρήθηκαν διαφορές μεταξύ των ουσιών ως προς την προσρόφηση στο έδαφος και στα εδαφικά μίγματα καθώς οι συντελεστές  $K_f$  ήταν υψηλότεροι για το chlorpyrifos και χαμηλότεροι για το chlorfenvinphos (26 mL/g και 11 mL/g στο έδαφος αντίστοιχα). Για το chlorpyrifos η προσρόφηση ήταν ισχυρότερη στο υπόστρωμα με τα παραπροϊόντα από την εξαγωγή ελαιολάδου, όπου ο συντελεστής  $K_f$  υπολογίστηκε 936 mL/g ενώ για το chlorfenvinphos στο υπόστρωμα με την κοπριά 371 mL/g. Γενικά επικράτησε αύξηση της προσρόφησης και στα τρία υποστρώματα, ιδιαίτερα όταν εφαρμόστηκαν σε υψηλή αναλογία (Rojas et al., 2013). Επιπροσθέτως, η προσθήκη στο έδαφος (σε ποσοστό 10% w/w), κομποστοποιημένης κοπριάς προβάτου, φλοιών πεύκων, ινών από φλοιό καρύδας αλλά και κατακάθι από καφέ, ύστερα από εκχύλιση, δεν επηρέασε σημαντικά τη προσρόφηση και την έκπλυση του cadusafos, καθώς ο συντελεστής  $K_{oc}$  καταγράφηκε υψηλότερος στο υπόστρωμα της κοπριάς, ενώ στα υπόλοιπα υποστρώματα κυμαίνονταν στα ίδια επίπεδα με το έδαφος. Επίσης, ο συντελεστής GUS βρέθηκε μεγαλύτερος στα υποστρώματα με τους φλοιούς των πεύκων, τις ίνες από τους φλοιούς της καρύδας και το κατακάθι του καφέ συγκριτικά με το έδαφος. Ωστόσο σε όλες τις περιπτώσεις, ο συντελεστής έκπλυσης βρέθηκε μικρότερος από τις βιβλιογραφικές τιμές του, κατατάσσοντας το ως ουσία με χαμηλή προς μέτρια πιθανότητα έκπλυσης (Fenoll et al. 2014b). Επιπλέον, υπολογίστηκε ο συντελεστής GUS για τις ουσίες chlorfenvinphos και chlorpyrifos στο έδαφος αλλά και σε έδαφος που είχε εφαρμοστεί κομποστοποιημένη κοπριά και ίνες από φλοιό καρύδας σε ποσοστό 1%. Γενικά παρατηρήθηκε ότι η χρήση των οργανικών υποστρωμάτων οδήγησε σε μείωση του συντελεστή έκπλυσης. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το chlorpyrifos κατηγοριοποιήθηκε ως ουσία με μέτριες πιθανότητες έκπλυσης. Αντιθέτως, το chlorfenvinphos κατηγοριοποιήθηκε ως ουσία με υψηλό κίνδυνο

έκπλυσης στο έδαφος, ενώ ο κίνδυνος χαρακτηρίστηκε μέτριος προς υψηλός στις μεταχειρίσεις με την κοπριά και τις ίνες από φλοιό καρύδας (Pérez-Lucas et al., 2017).

#### *1.4.2.2.2. Εδαφικά μίγματα που χρησιμοποιούνται σε συστήματα βιοκλινών*

Ακόμη, σε συστήματα βιοκλινών όπου είχαν εφαρμοστεί διάφορα εδαφικά μίγματα, παρατηρήθηκε αύξηση της προσρόφησης των φυτοπροστατευτικών ουσιών. Πιο συγκεκριμένα, η χρήση κομπόστας από άνηθ και σπόρους βάμβακος (έδαφος:κομπόστ 1:1) είχε ως αποτέλεσμα την εντυπωσιακή αύξηση της προσρόφησης του εντομοκτόνου chlorpyrifos καθώς ο συντελεστής  $K_f$  στο εδαφικό μείγμα υπολογίστηκε 746 mL/g ενώ στο έδαφος 17 mL/g (Kravvariti et al., 2010).

#### *1.4.2.2.3. Προσθήκη αστικών λυμάτων και επιφανειοδραστικών ουσιών*

Επιπλέον, αξιολογήθηκε η προσρόφηση των ουσιών methidathion και diazinon σε έδαφος όπου είχε χρησιμοποιηθεί αφυδατωμένη λυματολάσπη από μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμάτων σε ποσοστό 2% και 4%. Η ιλύς καθαρισμού λυμάτων ανταπεξέρχονταν στις προϋποθέσεις που έχει ορίσει το Συμβούλιο των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων. Οι φυτοπροστατευτικές ουσίες βρισκόταν σε διάλυμα που περιέχονταν οι επιφανειοδραστικές ουσίες dodecyltrimethyl (DDTMA), tetradecyltrimethyl (TDTMA) και hexadecyltrimethyl ammonium bromide (HDTMA) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η εφαρμογή μεγάλων συγκεντρώσεων επιφανειοδραστικών ουσιών επηρέασε αρνητικά την προσρόφηση των ουσιών, ενώ η εφαρμογή τους σε ποσοστό 100% έως 300% της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων του εδάφους, ενίσχυσε σημαντικά την προσρόφηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών. Ο συντελεστής προσρόφησης  $K_d$  του diazinon ήταν μεγαλύτερος από αυτόν του methidathion (4,7 και 3,6 αντίστοιχα) στις μεταχειρίσεις που υπήρχε μόνο έδαφος, ενώ η εφαρμογή των επιφανειοδραστικών ουσιών οδήγησε σε αυξημένη προσρόφηση του methidathion, ιδιαίτερα με την χρήση της ουσίας TDTMA σε ποσοστό 121% της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων σε συνδυασμό με αστικά λύματα σε ποσοστό 2%, όπου ο συντελεστής  $K_d$  καταγράφηκε 408,5. Στην αντίστοιχη μεταχείριση, ο συντελεστής  $K_d$  βρέθηκε 256,7 για το diazinon.



Όσον αφορά τη χρήση των λυμάτων, η συμπεριφορά των ουσιών ήταν διαφορετική σε κάθε μεταχείριση. Γενικά παρατηρήθηκε ενίσχυση της προσρόφησης των ουσιών κυρίως όταν εφαρμόστηκαν τα λύματα σε ποσοστό 2% (González et al., 2008). Ομοίως, η προσθήκη αστικών λυμάτων στο έδαφος σε ποσοστό 2% και 4%, ενίσχυσε τη προσρόφηση του methidathion, ιδιαίτερα όταν συνδυάστηκαν με την επιφανειοδραστική ουσία (TDTMA) (Sánchez et al., 2003).

## **1.5. ΕΔΑΦΟΒΕΛΤΙΩΤΙΚΑ**

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται αύξηση στη χρήση εδαφικών μιγμάτων, ιδιαίτερα σε υποστρώματα που αποτελούνται από οργανικά απόβλητα καθώς βελτιώνουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφών (Fenoll et al., 2014b). Ωστόσο, τα διαφορετικά εδαφικά μίγματα επηρεάζουν σημαντικά την τύχη και τη συμπεριφορά των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο έδαφος. Αυτό οδήγησε στη συγγραφή πολλών ερευνητικών εργασιών που αξιολογούν τη συμπεριφορά των γεωργικών φαρμάκων σε διαφορετικά εδαφικά υποστρώματα. Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ορισμένων μελετών ως προς την προσρόφηση και την εκρόφηση διαφόρων φυτοπροστατευτικών ουσιών σε υποστρώματα που συμπεριλαμβάνουν οργανικά υλικά, βιοεξανθρακώματα και ζεόλιθο.

### **1.5.1. Ρόφηση φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε οργανικά υποστρώματα**

#### **1.5.1.1. Προσθήκη κοπριάς και άλλων οργανικών υλικών**

Η εφαρμογή κοπριάς αγελάδας στο έδαφος σε ποσοστό 5% ενίσχυσε την προσρόφηση του μυκητοκτόνου azoxystrobin όπου ο συντελεστής  $K_f$  βρέθηκε 6,57  $\mu\text{g/g}$  για το έδαφος και 10,27  $\mu\text{g/g}$  για το εδαφικό μίγμα με την κοπριά (Ghosh and Singh, 2009) αλλά και του ζιζανιοκτόνου metribuzin όταν εφαρμόστηκε σε ποσοστό 2,5% και 5%, όπου ο υψηλότερος συντελεστής ρόφησης καταγράφηκε στις μεταχειρίσεις με το μεγαλύτερο ποσοστό κοπριάς (Majumdar and Singh, 2006). Παρόμοια ήταν και τα αποτελέσματα για το μυκητοκτόνο tricyclazole όταν εφαρμόστηκε κοπριά σε δύο εδάφη διαφορετική

σύστασης σε ποσοστό 0,5%. Η προσρόφηση ήταν ισχυρότερη στο έδαφος που περιείχε περισσότερη άργιλο και οργανική ουσία, ενώ και στα δύο εδάφη, με την προσθήκη της κοπριάς, παρατηρήθηκε ενίσχυση της προσρόφησης και μείωση της εκρόφησης (Kumar et al., 2015). Ομοίως, η χρήση κοπριάς σε δύο εδάφη διαφορετικής σύστασης σε ποσοστό 1%, οδήγησε σε αύξηση της ποσοστιαίας προσρόφησης και σε μείωση της εκρόφησης του εντομοκτόνου flubendiamide (Das et al., 2015).

Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη στο έδαφος (σε ποσοστό 10% w/w) κομποστοποιημένης κοπριάς προβάτου, φλοιών πεύκων, ινών από φλοιό καρύδας αλλά και κατακάθι από καφέ ύστερα από εκχύλιση, ενίσχυσε τη ρόφηση των τριαζινών, μείωσε τη διαθεσιμότητα τους για μετακίνηση στο έδαφος και επομένως την πιθανότητα έκπλυσης, λόγω της αύξησης της περιεκτικότητας του εδάφους σε οργανική ουσία. Ωστόσο η ισχυρότερη ρόφηση καταγράφηκε στα υποστρώματα που περιείχαν κατακάθι από καφέ και κοπριά. Επίσης, επισημάνθηκε η σημαντικότητα των διαφορετικών χαρακτηριστικών των ουσιών, καθώς μεταξύ 10 δραστικών ουσιών της ομάδας των τριαζινών παρατηρήθηκε ότι τα επίπεδα του βαθμού προσρόφησης διέφεραν. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η ισχυρότερη προσρόφηση καταγράφηκε για τις ουσίες terbutryn και prometryn, ενώ η ασθενέστερη για τις ουσίες metribuzin και metamitron (Fenoll et al., 2014a). Επιπροσθέτως, οι Fenoll et al. (2015) αξιολόγησαν την προσρόφηση ζιζανιοκτόνων της ομάδας των φαινυλουριών στα παραπάνω υποστρώματα με τα μέγιστα αποτελέσματα να καταγράφονται στα υποστρώματα τις κοπριάς και των ινών από φλοιούς καρύδας. Όμοια ήταν και τα αποτελέσματα των Fenoll et al. (2014b) όπου εξετάστηκε η προσρόφηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών propanil, isoxaben, cadusafos και pencycuron στα παραπάνω υποστρώματα, με τη μέγιστη επίδραση να καταγράφεται στη μεταχείριση της κοπριάς. Ωστόσο ο κάθε συνδυασμός δραστικής ουσίας - υποστρώματος οδήγησε σε διαφορετική συμπεριφορά των ουσιών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ήταν η χρήση φλοιών πεύκου όπου ενίσχυσε την προσρόφηση των propanil, isoxaben και pencycuron αλλά επηρέασε αρνητικά την προσρόφηση του cadusafos. Επίσης, η χρήση των υποστρωμάτων μείωσε την πιθανότητα έκπλυσης των ουσιών isoxaben και pencycuron, ενώ

αύξησε την πιθανότητα έκπλυσης των propanil και cadusafos με εξαίρεση τα υποστρώματα των φλοιών πεύκου και της κοπριάς αντίστοιχα. Επιπλέον, σύμφωνα με τους Pérez-Lucas et al. (2017), η χρήση κομποστοποιημένης κοπριάς και ινών από φλοιούς καρύδας σε ποσοστό 1% οδήγησε σε μείωση του συντελεστή GUS των ουσιών alachlor, chlorfenvinphos και chlorpyrifos, με εξαίρεση το ζιζανιοκτόνο alachlor στη μεταχείριση με τους φλοιούς της καρύδας.

Ακόμη, η εφαρμογή στο έδαφος κομποστοποιημένου ζαχαροκάλαμου και κομποστοποιημένης κοπριάς σε ποσοστό 2,5% και 5% οδήγησε σε ισχυρότερη προσρόφηση του μυκητοκτόνου penconazole συγκριτικά με το έδαφος, ιδιαίτερα στη μεταχείριση με το κομποστοποιημένο ζαχαροκάλαμο σε ποσοστό 5% όπου ο συντελεστής  $K_f$  υπολογίστηκε 85,55 ενώ στο έδαφος βρέθηκε 39,09 και στις μεταχειρίσεις με την κομποστοποιημένη κοπριά 53,01 (Jiang et al., 2016). Επίσης, σύμφωνα με τους Rojas et al. (2013) η χρήση κοπριάς από κοτόπουλα, κομποστοποιημένης λυματολάσπης μαζί με κλαδιά και στερεών παραπροϊόντων από την παραγωγή ελαιολάδου (orujiillo) (σε ποσοστό 2%, 5% και 10%) επηρέασαν την προσρόφηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών atrazine, lindane, alachlor, chlorpyrifos, chlorfenvinphos και endosulfan sulfate. Παρατηρήθηκαν διαφορές μεταξύ των ουσιών καθώς η συμπεριφορά της κάθε ουσίας ήταν διαφορετική στην κάθε μεταχείριση, με την ασθενέστερη προσρόφηση να καταγράφεται για το ζιζανιοκτόνο atrazine και η ισχυρότερη για το εντομοκτόνο endosulfan sulfate. Γενικά, επικράτησε αύξηση της προσρόφησης και στα τρία υποστρώματα, ιδιαίτερα όταν εφαρμόστηκαν σε υψηλή αναλογία. Ωστόσο, ο συντελεστής  $K_f$  ήταν μεγαλύτερος στα υποστρώματα με τα παραπροϊόντα από την παραγωγή του ελαιολάδου, όπου ο μέγιστος συντελεστής  $K_f$  υπολογίστηκε για το εντομοκτόνο chlorpyrifos (0,936 L/g).

#### 1.5.1.2. Εδαφικά μίγματα που χρησιμοποιούνται σε συστήματα βιοκλινών

Ακόμη, σε συστήματα βιοκλινών όπου είχαν εφαρμοστεί διάφορα εδαφικά μίγματα, παρατηρήθηκε αύξηση της προσρόφησης των φυτοπροστατευτικών ουσιών. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκε η προσρόφηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών terbutylazine, metalaxyl-M, metribuzin,

indoxacarb σε εδαφικά μίγματα που συμπεριλάμβαναν τύρφη ή κομπόστες διαφορετικών ειδών (από ελαιόφυλλα, βαμβακόσπορο, υπολείμματα καλλιέργειας βάμβακος, υπόστρωμα ανάπτυξης μυκήτων, θαλάσσια φύκια). Το indoxacarb αποτέλεσε εξαίρεση διότι δεν χρησιμοποιήθηκαν τα υποστρώματα με τις κομπόστες από βαμβακόσπορο, υπολείμματα καλλιέργειας βάμβακος και θαλάσσια φύκια. Τα εδαφικά μίγματα αποτελούνταν από έδαφος:άχυρο σίτου:υπόστρωμα σε αναλογία 1:2:1. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα παρατήθηκε αυξημένη προσρόφηση στα βιομίγματα και μειωμένη ποσοστιαία εκρόφηση με ελάχιστες εξαιρέσεις. Γενικά η ισχυρότερη προσρόφηση καταγράφηκε στο υπόστρωμα της τύρφης και ακολουθούσε το υπόστρωμα με τα ελαιόφυλλα. Ωστόσο, η συμπεριφορά των ουσιών ήταν διαφορετική, παραδείγματος χάρη, το ζιζανιοκτόνο metribuzin παρουσίασε μειωμένη προσρόφηση και αυξημένη εκρόφηση στη μεταχείριση με τα θαλάσσια φύκια. (Karanasios et al., 2010). Όμοια ήταν και τα αποτελέσματα των Kρανvariti et al. (2010) όπου η χρήση κομπόστας από άνθη και σπόρους βάμβακος στο έδαφος σε αναλογία 1:1 είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της προσρόφησης του εντομοκτόνου chlorpyrifos και του ζιζανιοκτόνου terbutylazine. Επιπροσθέτως, οι De Wilde et al. (2009) παρατήρησαν ότι η χρήση τύρφης, κοπριάς, άχυρου, φλοιού καρύδας, τεμαχιδίων από ξύλο ιτιάς και κομπόστας από απορρίμματα κήπου οδήγησε σε αυξημένη προσρόφηση των ουσιών metalaxyl, isoproturon, linuron, isoxaben, bentazon και lenacil συγκριτικά με το έδαφος. Πιο συγκεκριμένα, η ασθενέστερη προσρόφηση όλων των ουσιών καταγράφηκε στο έδαφος με εξαίρεση το metalaxyl όπου ο χαμηλότερος συντελεστής παρατηρήθηκε στο υπόστρωμα της κοπριάς. Γενικότερα τα υποστρώματα της τύρφης, του άχυρου και του φλοιού της καρύδας είχαν την μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα.

#### 1.5.1.3. Προσθήκη αποβλήτων που προήλθαν από την παραγωγή ελαιολάδου

Επιπροσθέτως, έχουν χρησιμοποιηθεί και δύο οργανικά απόβλητα που προήλθαν από την παραγωγή ελαιολάδου με φυγοκέντριση δύο φάσεων. Η πρώτη μεταχείριση περιλάμβανε τους υγρούς ελαιοπυρήνες (two-phase olive mill waste) και η δεύτερη τα στερεά απόβλητα που προήλθαν από τη χημική

εξαγωγή (με εξάνιο) του ελαιολάδου από τους ελαιοπυρήνες (de-oiled two-phase olive mill waste). Η εφαρμογή των παραπάνω αποβλήτων πραγματοποιούνταν για εννέα συνεχόμενα έτη σε ελαιώνες της Πορτογαλίας σε ποσότητες 30, 60 t/ha και 27, 54 t/ha αντίστοιχα. Μελετήθηκε η προσρόφηση του ζιζανιοκτόνου bentazon 20 μήνες μετά την τελευταία εφαρμογή των αποβλήτων. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν και εργαστηριακά πειράματα όπου εφαρμόστηκαν τα απόβλητα στο έδαφος σε ποσοστό 5% και 10% w/w. Παρατηρήθηκε ότι η χρήση των παραπροϊόντων επέφερε αύξηση της προσροφητικής ικανότητας του εδάφους ιδιαίτερα στην περίπτωση των στερεών ελαιοπυρήνων. Στα εργαστηριακά πειράματα καταγράφηκαν μεγαλύτερες τιμές στους συντελεστές  $K_f$  συγκριτικά με τα πειράματα πεδίου (Cañero et al., 2012). Όμοια ήταν και τα εργαστηριακά αποτελέσματα όπου εφαρμόστηκαν τα παραπάνω απόβλητα σε ποσοστό 2,5% και 5% w/w καθώς παρατηρήθηκε ισχυρότερη προσρόφηση του ζιζανιοκτόνου s-metolachlor στα εδάφη όπου περιείχαν τα οργανικά υποστρώματα ιδιαίτερα σε ποσοστό 5%, όπου και για τα δύο απόβλητα ο συντελεστής  $K_d$  υπολογίστηκε 6, ενώ για το έδαφος 2,83 (Peña et al., 2013). Επιπροσθέτως, αξιολογήθηκε η χρήση των στερεών αποβλήτων που προέκυψαν από διφασικό σύστημα παραγωγής ελαιολάδου (de-oiled two-phase olive mill waste) τόσο σε πειράματα αγρού όσο και εργαστηριακά πειράματα. Τα πειράματα αγρού πραγματοποιήθηκαν σε ελαιώνες της Πορτογαλίας όπου χρησιμοποιήθηκαν τα απόβλητα σε δύο διαφορετικές ποσότητες (27 και 54 t/ha). Κάθε Φεβρουάριο για επτά συνεχόμενα έτη γινόταν η επιφανειακή εφαρμογή των αποβλήτων και ακολουθούσε η ενσωμάτωση τους στο έδαφος. Μελετήθηκε η επιρροή των αποβλήτων την χρονιά που έγινε η τελευταία εφαρμογή και δύο έτη μετά από αυτήν. Στα εργαστηριακά πειράματα εφαρμόστηκαν τα στερεά απόβλητα στο έδαφος σε ποσοστό 5% και 10%. Πιο συγκεκριμένα, η εφαρμογή των αποβλήτων οδήγησε σε ισχυρότερη προσρόφηση του diuron, ιδιαίτερα δύο χρόνια μετά την τελευταία εφαρμογή και όταν εφαρμόστηκαν σε μεγάλες ποσότητες. Ο συντελεστής  $K_f$  στις μεταχειρίσεις που αφορούσαν την επίδραση των αποβλήτων δύο έτη μετά την εφαρμογή τους, βρέθηκε στα ίδια επίπεδα με τους αντίστοιχους συντελεστές των εργαστηριακών πειραμάτων, δηλαδή 29,01 mL/g, ενώ στο έδαφος που δεν εφαρμόστηκαν τα απόβλητα ο συντελεστής καταγράφηκε 6,93 mL/g (López-Piñeiro et al., 2010). Παρόμοια

ήταν και τα αποτελέσματα των πειραμάτων αγρού των Cabrera et al. (2010) όπου εφαρμόστηκαν τα παραπάνω απόβλητα σε ποσότητες (30 και 60 t/ha) σε ελαιώνες της Ισπανίας και παρατηρήθηκε ενισχυμένη προσρόφηση του diuron με τη χρήση των αποβλήτων. Όμοια ήταν και τα αποτελέσματα για το ζιζανιοκτόνο terbutylazine στις παραπάνω μεταχειρίσεις σε ελαιώνες της Πορτογαλίας (López-Piñeiro et al., 2011). Παρόμοια ήταν και τα αποτελέσματα εργαστηριακών πειραμάτων όπου χρησιμοποιήθηκαν οι ελαιοπυρήνες που προέκυψαν από την εξαγωγή ελαιολάδου με διφασικό σύστημα φυγοκέντρησης (alpeujo) αυτούσιοι, ως κομπόστα μαζί με φύλλα ελιάς και κοπριά σε αναλογία 7:4:1 w/w και ως κομπόστα μαζί με αστικά απόβλητα σε αναλογία 8:1 w/w με γαιοσκώληκες του είδους *Eisenia andrei* (vermicompost). Η ποσότητα των υποστρωμάτων που εφαρμόστηκε στο έδαφος αναλογούσε σε 200 t/ha και πραγματοποιήθηκε επώαση ενός, δύο και τριών μηνών. Παρατηρήθηκε ότι ο χρόνος επώασης επηρέασε τη προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων terbutylazine, prometryn, simazine και cyanazine καθώς στις περισσότερες περιπτώσεις καταγράφηκε μείωση του συντελεστή προσρόφησης με εξαίρεση ορισμένες περιπτώσεις όπου εφαρμόστηκαν αυτούσιοι οι ελαιοπυρήνες. Γενικά, η προσθήκη των υποστρωμάτων οδήγησε σε αυξημένη προσρόφηση, ιδιαίτερα στις μεταχειρίσεις που δεν είχε πραγματοποιηθεί κομποστοποίηση (Delgado-Moreno et al., 2007). Σε παρόμοιες μελέτες έχουν συμπεριληφθεί ως βελτιωτικά εδάφους σε ποσοστό 2% w/w, οι ελαιοπυρήνες που προέκυψαν από την παραγωγή ελαιολάδου με σύστημα φυγοκέντρησης δύο φάσεων (alpeujo) αυτούσιοι αλλά και ως κομπόστα με κοπριά προβάτου και ως βιοεξανθράκωμα ύστερα από πυρόλυση στους 550 °C. Εξετάστηκε η προσρόφηση και η εκρόφηση του μυκητοκτόνου tricyclazole και παρατηρήθηκε αυξημένη προσρόφηση και μειωμένη εκρόφηση στις μεταχειρίσεις των παραπροϊόντων με τον συντελεστή  $K_f$  να είναι πενταπλάσιος στην μεταχείριση με το βιοεξανθράκωμα συγκριτικά με το μάρτυρα (García-Jaramillo et al., 2014). Τέλος, η εργαστηριακή εφαρμογή υγρών αποβλήτων που προήλθαν από την παραγωγή ελαιολάδου με σύστημα φυγοκέντρησης τριών φάσεων, σε τέσσερα εδάφη διαφορετική σύστασης οδήγησε σε μειωμένη έκπλυση του ζιζανιοκτόνου terbutylazine, ιδιαίτερα στο αμμώδες έδαφος (Aharonov-Nadborny et al., 2016).

### **1.5.2. Ρόφηση φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε υποστρώματα που περιέχουν βιοεξανθράκωμα (biochar)**

#### 1.5.2.1. Προσθήκη βιοεξανθρακωμάτων που προήλθαν από διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης

Η χρήση βιοεξανθρακώματος που προήλθε από την πυρόλυση ξύλου ευκαλύπτου στους 450 °C και στους 850 °C σε ποσότητες 0,1%, 0,5%, 1%, 2%, 5% και 0,1%, 0,2%, 0,5%, 0,8%, 1% αντίστοιχα οδήγησε σε ισχυρή προσρόφηση του μυκητοκτόνου pyrimethanil και σε μείωση του ρυθμού εκρόφησης, ιδιαίτερα στις μεγαλύτερες ποσότητες του προϊόντος και όταν πραγματοποιήθηκε πυρόλυση στους 850 °C (Yu et al., 2010). Όμοια ήταν και τα αποτελέσματα των Yu et al. (2006) ως προς την προσρόφηση του diuron στα παραπάνω υποστρώματα όπου ο συντελεστής  $K_f$  υπολογίστηκε 4,08 mL/g για το έδαφος και 500 mL/g για το εδαφικό μίγμα που περιείχε βιοεξανθράκωμα ύστερα από πυρόλυση στους 850 °C σε ποσοστό 1%.

#### 1.5.2.2. Προσθήκη βιοεξανθρακωμάτων με διαφορετικό μέγεθος σωματιδίων και η επίδραση της ενσωμάτωσής τους στο έδαφος με το πέρασμα του χρόνου

Μελετήθηκε η χρήση βιοεξανθρακώματος που προήλθε από την πυρόλυση κομματιών ξύλου σφενδάμου, φτελιάς και βελανιδιάς ως προσροφητικό μέσο των ουσιών atrazine και simazine, δίνοντας θετικά αποτελέσματα, ιδιαίτερα στην περίπτωση του simazine. Επιπλέον, το προϊόν της πυρόλυσης χωρίστηκε σε κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων (<0,250 mm, <0,125 mm, < 0,075 mm, < 0,053 mm) και παρατηρήθηκε ότι το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει σημαντικά το χρόνο που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία στο σύστημα (Zheng et al., 2010). Επιπροσθέτως, για το ζιζανιοκτόνο simazine χρησιμοποιήθηκαν κορμοί και κλαδιά από φράξινο, δασική οξιά, ρουπακοβελανιδιά ύστερα από πυρόλυση στους 450 °C για 48 ώρες (μέγεθος σωματιδίων: 2-10 mm και <2 mm) και από ευκάλυπτο ύστερα από πυρόλυση στους 600 °C για 24 ώρες (μέγεθος σωματιδίων: <2 mm). Η χρήση των παραπάνω εμπορικών διαθέσιμων ανθράκων πραγματοποιήθηκε σε δύο εδάφη διαφορετική σύστασης και λίπανσης. Η ποσότητα του βιοεξανθρακώματος κυμαίνονταν από 0 έως 200 t/ha και η δοκιμή

προσρόφησης διήρκησε 15 λεπτά, 3 ώρες και 24 ώρες. Παρατηρήθηκε ότι η προσρόφηση επηρεάζεται από το μέγεθος των σωματιδίων καθώς η χαμηλότερες τιμές προσρόφησης καταγράφηκαν στα σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους. Επιπλέον, σημαντική επίδραση είχε και ο χρόνος της δοκιμής με τα μέγιστα αποτελέσματα να καταγράφονται στις 3 και στις 24 ώρες. Η λίπανση επηρέασε τη διαδικασία κυρίως στη δοκιμή των 15 λεπτών όπου η μειωμένη λίπανση οδήγησε σε ισχυρότερη προσρόφηση. Σε όλες τις περιπτώσεις η χρήση και των δύο τύπων βιοεξανθρακώματος είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της προσροφητικής ικανότητας του εδάφους. Επίσης η ενσωμάτωση του στο έδαφος οδήγησε σε ενισχυμένη προσρόφηση του simazine ακόμη και 2 χρόνια μετά την ενσωμάτωση (Jones et al., 2011). Ομοίως, σε πείραμα αγρού παρατηρήθηκε πως μπορεί να επηρεαστεί η προσροφητική ικανότητα του βιοεξανθρακώματος με το πέρασμα του χρόνου. Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιήθηκε το κέλυφος από τους καρπούς macadamia. Για τις ουσίες terbutylazine και MCPA βρέθηκε ότι ο συντελεστής προσρόφησης μειώνεται με το πέρασμα το χρόνου, ενώ για τις ουσίες indaziflam και fluoroethyldiaminotriazine αυξάνεται. Επιπλέον, καταγράφηκε ισχυρή προσρόφηση για τις ουσίες terbutylazine και indaziflam με συντελεστές  $K_d$  593 L/kg και 237 L/kg αντίστοιχα, ενώ δεν παρατηρήθηκε προσρόφηση στο βιοεξανθράκωμα για την ουσία nicosulfuron (Trigo et al., 2014).

#### 1.5.2.3. Προσθήκη βιοεξανθρακωμάτων διαφορετικής προέλευσης

Επιπροσθέτως, η εφαρμογή βιοεξανθρακώματος από ξύλο ευκαλύπτου ύστερα από πυρόλυση στους 450 °C, σε τρία εδάφη διαφορετικής σύστασης σε ποσοστό 0,5% είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της προσρόφησης και τη μείωση της εκρόφησης του εντομοκτόνου acetamiprid συγκριτικά με τα εδάφη που δεν είχε γίνει εφαρμογή (Yu et al., 2011). Ακόμη, σε εργαστηριακό πείραμα αξιολογήθηκε η προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων atrazine και acetochlor στο έδαφος αλλά και σε έδαφος μαζί με βιοεξανθράκωμα (σε ποσοστό 5%) που προερχόταν από την πυρόλυση πριονιδιού σε θερμοκρασία 500 °C. Και για τα δύο ζιζανιοκτόνα, συγκρίνοντας τους συντελεστές προσρόφησης  $K_f$ , παρατηρήθηκε ενίσχυση της προσρόφησης όταν εφαρμόστηκε το προϊόν της πυρόλυσης, καθώς αυξήθηκε η οργανική ουσία του εδάφους, με εξαίρεση την υψηλότερη συγκέντρωση του atrazine



όπου η ένταση της προσρόφησης ήταν ίδια και για τις δύο μεταχειρίσεις. Ωστόσο, οι συντελεστές  $K_{oc}$  βρέθηκαν υψηλότεροι στις μεταχειρίσεις του εδάφους (Sprokas et al., 2009). Όσον αφορά την έκπλυση, παρατηρήθηκε για το εντομοκτόνο pentachlorophenol ότι η εφαρμογή βιοεξανθρακώματος που είχε ως πρώτη ύλη ξύλο μπαμπού, στο έδαφος σε ποσοστό 1%, 2% και 5%, οδήγησε σε μειωμένη έκπλυση της ουσίας στα εδάφη που είχε εφαρμοστεί το προϊόν, με την ελάχιστη έκπλυση να καταγράφεται στη μέγιστη ποσότητα του (Xu et al., 2012).

Επιπλέον, εξετάστηκε η προσρόφηση πολικών ζιζανιοκτόνων και μεταβολιτών (imazamox, methyl-desphenyl-chloridazon, metazachlor oxalic acid και metazachlor sulfonic acid) σε έδαφος που είχε εφαρμοστεί, σε ποσοστό 1,5%, αυτούσιο βιοεξανθράκωμα από ξύλο οξιάς αλλά και σε μορφή κομπόστας σε συνδυασμό με κοπριά και άχυρο. Οι συντελεστές προσρόφησης  $K_f$  ήταν χαμηλοί σε όλες τις περιπτώσεις καθώς κυμαίνονταν από 0,45 έως 1,46. Όσον αφορά το ζιζανιοκτόνο imazamox και τους μεταβολίτες metazachlor oxalic acid, metazachlor sulfonic acid δεν παρατηρήθηκε ενίσχυση της προσρόφησης στις μεταχειρίσεις όπου είχε εφαρμοστεί το βιοεξανθράκωμα συγκριτικά με το έδαφος. Ωστόσο, η προσρόφηση του μεταβολίτη methyl-desphenyl-chloridazon βρέθηκε ισχυρότερη στις μεταχειρίσεις όπου υπήρχε το προϊόν, με τη μεγαλύτερη τιμή του συντελεστή προσρόφησης να καταγράφεται στη μεταχείριση του αυτούσιου βιοεξανθρακώματος (1,46) (Dechene et al., 2014). Ακόμη, οι García-Jaramillo et al. (2014) παρατήρησαν ότι η εφαρμογή βιοεξανθρακώματος που προερχόταν από πυρόλυση στερεών αποβλήτων από σύστημα εξαγωγής ελαιολάδου με φυγοκέντρωση δύο φάσεων ενίσχυσε σημαντικά την προσρόφηση του μυκητοκτόνου tricyclazole. Ομοίως, οι Wang et al. (2015) παρατήρησαν για τα ζιζανιοκτόνα linuron, diuron και monuron, ότι προσροφήθηκαν ισχυρότερα σε βιοεξανθρακώματα από ξύλο δένδρων, ξύλο και φύκια, απόβλητα γουρουνιών ή γαλόπουλων, κέλυφος καρυδιού συγκριτικά με το έδαφος. Οι υψηλότεροι συντελεστές  $K_f$  καταγράφηκαν στο προϊόν από την πυρόλυση του ξύλου και του κελύφους καρυδιού.

Έπειτα, εφαρμόστηκε βιοεξανθράκωμα προερχόμενο από άχυρο ρυζιού, σιταριού και κοπριά από χοίρους μετά από πυρόλυση στους 300 °C, 450 °C

και 600 °C με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10 °C/min. Μελετήθηκε η προσρόφηση του εντομοκτόνου imidacloprid σε έδαφος όπου είχε ενσωματωθεί το προϊόν της πυρόλυσης σε ποσοστό 1%, 5%, 10% και 20%. Και στους τρεις τύπους βιοεξανθρακώματος, ο υψηλότερος συντελεστής προσρόφησης καταγράφηκε στους 600 °C και σε ποσοστό 20%. Γενικά οι τιμές που υπολογίστηκαν ήταν χαμηλότερες από τις προβλεπόμενες με εξαίρεση το προϊόν που προερχόταν από άχυρο ρυζιού και σιταριού ύστερα από πυρόλυση στους 100 °C. Εκτός από τη θερμοκρασία πυρόλυσης, σημαντικός ήταν και ο τύπος του βιοεξανθρακώματος καθώς το προϊόν που προήλθε από άχυρο ρυζιού παρουσίασε τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα (Jin et al., 2016). Παρόμοια ήταν και τα αποτελέσματα όπου χρησιμοποιήθηκαν πέντε διαφορετικοί τύποι βιοεξανθρακώματος ύστερα από πυρόλυση στους 600 °C και αξιολογήθηκε η προσρόφηση των atrazine και imadacloprid. Οι τύποι βιοεξανθρακώματος προήλθαν από ξύλο μπαμπού, σπάδικα καλαμποκιού, φλοιό ευκαλύπτου, χιτώννα και άχυρο ρυζιού. Ένα επιπλέον υπόστρωμα ήταν το τροποποιημένο με H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> βιοεξανθράκωμα από άχυρο ρυζιού καθώς η χημική τροποποίηση προκαλεί αύξηση του υδατοεκχυλιζόμενου οργανικού άνθρακα. Παρατηρήθηκε ότι η συμπεριφορά των δύο δραστικών ουσιών ήταν διαφορετική στο κάθε υπόστρωμα υποδηλώνοντας τη σημαντικότητα τόσο του τύπου του προϊόντος που χρησιμοποιείται όσο και της ίδιας της ουσίας. Γενικά, οι συντελεστές προσρόφησης στις μεταχειρίσεις που περιείχαν βιοεξανθράκωμα ήταν υψηλοί και η μεγαλύτερη προσρόφηση καταγράφηκε στο βιοεξανθράκωμα που προήλθε από άχυρο ρυζιού, με τη χημική τροποποίηση να ενισχύει τη προσρόφηση και των δύο δραστικών ουσιών (Mandal et al., 2017).

### **1.5.3. Ρόφηση φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο ζεόλιθο**

#### 1.5.3.1. Προσθήκη διαφορετικών ορυκτών με ή χωρίς τη χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών

Οι περισσότερες έρευνες στοχεύουν στην βραδεία απελευθέρωση των φυτοπροστατευτικών σκευασμάτων μέσω της αξιολόγησης της προσροφητικής ικανότητας των διαφορετικών τύπων ζεόλιθου, που έχουν τροποποιηθεί με επιφανειοδραστικές ουσίες οι οποίες περιέχουν μεγάλο

αριθμό ατόμων άνθρακα. Ο φυσικός ζεόλιθος, λόγω των υδρόφιλων επιφανειών του, έχει μικρή προσροφητική ικανότητα ως προς τις οργανικές ουσίες. Ωστόσο, η τροποποίηση του με επιφανειοδραστικές ουσίες, οι οποίες περιέχουν μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα, οδηγεί σε ενίσχυση της προσροφητικής του ικανότητας καθώς προκαλείται αλλαγή στην επιφάνεια του ορυκτού, μέσω της υδρόφοβης οργανική φάσης που δημιουργείται από τα οργανικά κατιόντα τα οποία προσροφώνται στο ορυκτό (Wang and Peng, 2010). Ειδικότερα, μελετήθηκε η προσρόφηση και η εκρόφηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών penconazole, linuron, atrazine, alachlor και metalaxyl σε ορυκτά μοντμοριλλονίτη, ιλλίτη, καολινίτη, μοσχοβίτη, σεπιολίτη και παλυγορσκήτη, καθώς και σε ορυκτά τα οποία είχαν τροποποιηθεί με την επιφανειοδραστική ουσία octadecyltrimethylammonium bromide (ODTMA) σε ποσοστό 125% της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων των ορυκτών. Γενικά η κάθε δραστική ουσία είχε διαφορετική συμπεριφορά σε κάθε ορυκτό. Όσον αφορά τις ουσίες linuron, alachlor, atrazine, η προσρόφηση ήταν ισχυρότερη στο ορυκτό σεπιολίτη, ενώ για τις ουσίες penconazole και metalaxyl ήταν ισχυρότερη στο ορυκτό μοντμοριλλονίτη και ιλλίτη αντίστοιχα. Συνολικά το ορυκτό παλυγορσκήτη παρουσίασε την ασθενέστερη προσρόφηση. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η εφαρμογή της ουσίας ODTMA οδήγησε σε ενίσχυση της ρόφησης όλων των ορυκτών, ιδιαίτερα του μοντμοριλλονίτη όπου καταγράφηκαν πολύ υψηλοί συντελεστές προσρόφησης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το μυκητοκτόνο penconazole όπου ο συντελεστής  $K_f$  στο φυσικό μοντμοριλλονίτη υπολογίστηκε 40,3 ενώ στον τροποποιημένο 7804 (Sanchez-Martin et al., 2006). Επιπλέον, εκτός από το είδος του ορυκτού και ο τύπος του ορυκτού μπορεί να επηρεάσει την προσρόφηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών. Παρακολουθήθηκε η προσρόφηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών bentazon, clopyralid, imidacloprid, isoproturon, metalaxyl-M και bentazon, clopyralid, isoproturon, σε διαφορετικούς τύπους ζεόλιθου, και παρατηρήθηκε ότι η προσροφητική ικανότητα μεταβάλλεται ανάλογα με τον τύπο του ζεόλιθου (De Smedt et al., 2015a; De Smedt et al., 2015b).

Επιπροσθέτως, εξετάστηκε η προσρόφηση και η εκρόφηση του ζιζανιοκτόνου 2,4D σε υδατικά εναιωρήματα μπεντονίτη και ζεόλιθου, τα

οποία είχαν μεταχειριστεί με την επιφανειοδραστική ουσία N-cetylpyridinium bromide (NCP) σε ποσοστό 100-200% της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων. Η προσρόφηση ήταν ισχυρότερη στον μπεντονίτη από ότι στον ζεόλιθο και η εκρόφηση του ζιζανιοκτόνου ήταν σταδιακή. Και στα δύο ορυκτά η ισχυρότερη προσρόφηση παρατηρήθηκε στις μεταχειρίσεις όπου εφαρμόστηκε η ουσία NCP σε ποσοστό 200% της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (Bakhtiary et al., 2013). Όμοια ήταν και τα αποτελέσματα σε έρευνα που χρησιμοποιήθηκαν τα παραπάνω ορυκτά με την επιφανειοδραστική ουσία cetyltrimethyl ammonium (CTMA) (ποσοστό 100-200% όπως προηγουμένως). Ο συντελεστής  $K_f$  καταγράφηκε 620,4 για τον τροποποιημένο μπεντονίτη σε ποσοστό 200% της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων και 139,4 για το ζεόλιθο στην αντίστοιχη μεταχείριση (Shirvani et al., 2014). Παρομοίως, αξιολογήθηκε η προσρόφηση και η εκρόφηση του εντομοκτόνου fenitrothion σε ορυκτά μοντμοριλλονίτη, κλινοπτιλόλιθο, σεπιολίτη τα οποία είχαν τροποποιηθεί με την επιφανειοδραστική ουσία stearyl-dimethylbenzyl ammonium (SDBA). Το κάθε ορυκτό τροποποιήθηκε με διαφορετική ποσότητα επιφανειοδραστικής ουσίας (80 mm/ 100 g, 7,5 mm/ 100 g και 80 mm/ 100 g, 15 mm/ 100 g ορυκτού για τον μοντμοριλλονίτη, τον κλινοπτιλόλιθο και τον σεπιολίτη αντίστοιχα) και η ισχυρότερη προσρόφηση παρατηρήθηκε στο ορυκτό του μοντμοριλλονίτη (Konacević et al., 2011). Παραπλήσια ήταν και τα αποτελέσματα ως προς την προσρόφηση του ζιζανιοκτόνου bromoxynil σε ορυκτό μπεντονίτη το οποίο τροποποιήθηκε με τις επιφανειοδραστικές ουσίες N-cetylpyridinium bromide (NCP\_Br\_), N-dodecylpyridinium chloride (NDP\_Cl\_), N-hexadecyl tributylphosphonium bromide (HDTBP\_Br\_) σε ποσοστό 1% (w/v). Η προσθήκη της ουσίας NDP\_Cl δεν επηρέασε σημαντικά την προσρόφηση του bromoxynil διότι ο συντελεστής  $K_f$  υπολογίστηκε 0,43 ενώ στο έδαφος βρέθηκε 0,29. Σε αντίθεση, οι ουσίες NCP\_Br και HDTBP\_Br ενίσχυσαν την προσροφητική ικανότητα του ορυκτού καθώς ο συντελεστής  $K_f$  υπολογίστηκε 29,1 και 52,12 αντίστοιχα. (El-Nahhal and Safi, 2010). Τέλος, μελετήθηκε η σταδιακή απελευθέρωση του ζιζανιοκτόνου paraquat από υδατικά εναιωρήματα μοντμοριλλονίτη και κλινοπτιλόλιθου τα οποία είχαν τοποθετηθεί σε κάψουλες αλγινικού νατρίου. Η χρήση του αλγινικού νατρίου είχε ως αποτέλεσμα την επιβραδυνόμενη απελευθέρωση του ζιζανιοκτόνου ενώ

μεταξύ των δύο ορυκτών ο μοντμοριλλονίτης επέφερε καλύτερα αποτελέσματα (Rashidzadeh et al., 2015).

#### 1.5.3.2. Χρήση του ζεόλιθου για την απομάκρυνση φυτοπροστατευτικών προϊόντων από το νερό

Επίσης, έχει μελετηθεί και η χρήση του ζεόλιθου ως προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση φυτοπροστατευτικών προϊόντων από το νερό. Μελετήθηκε η προσρόφηση των ουσιών atrazine lindane και diazinon σε τροποποιημένο ζεόλιθο, με stearyl dimethylbenzyl ammonium chloride (SDBAC), υποδεικνύοντας τη πιθανή χρήση του τροποποιημένου ζεόλιθου ως μέσο αφαίρεσης των γεωργικών φαρμάκων από το νερό (Lemić et al., 2006). Ομοίως, παρατηρήθηκε δυννητική απομάκρυνση του εντομοκτόνου fenitrothion και του ζιζανιοκτόνου trifluralin από υδατικά διαλύματα με την χρήση ζεόλιθου που έχει επεξεργαστεί με τις επιφανειοδραστικές ουσίες hexadecyl trimethyl ammonium bromide (HTAB) ή dodecyl trimethyl ammonium bromide (DTAB) (Lule and Atalay, 2014). Ακόμη, παρατηρήθηκε πιθανή απομάκρυνση των εντομοκτόνων lindane και aldrin με τη χρήση κλινοπτιλόλιθου χωρίς να έχει προηγηθεί τροποποίηση του με επιφανειοδραστικές ουσίες (Sprynskyy et al., 2008).

### **1.6. ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟΙ ΣΚΟΠΟΙ**

Η χρήση εδαφοβελτιωτικών αποτελεί μια ευρέως διαδεδομένη καλλιεργητική τεχνική, η οποία επιδρά θετικά στην ανάπτυξη των φυτών. Ωστόσο, η εφαρμογή τους στο έδαφος μπορεί να επιφέρει αλλαγές στην τύχη και στη συμπεριφορά των φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Εκτός από τα συνηθισμένα εδαφοβελτιωτικά όπως η κοπριά και ο ζεόλιθος, μια εναλλακτική προσέγγιση είναι η προσθήκη οικονομικών οργανικών υλικών που δεν απαιτούν κάποιο είδος επεξεργασίας. Τέτοια υλικά μπορούν να αποτελούν και τα υπολείμματα των καλλιεργειών, τα οποία έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα. Επιπλέον, το ζιζανιοκτόνο linuron και το νηματωδοκτόνο fosthiazate είναι δύο ουσίες οι οποίες χρησιμοποιούνται στις κηπευτικές καλλιέργειες, όπου προστίθενται κυρίως τα εδαφοβελτιωτικά. Ακόμη, είναι

ουσίες που λόγω των ιδιοτήτων τους ενέχουν περιβαλλοντικούς κινδύνους. Όλα τα παραπάνω αποτέλεσαν το έναυσμα για την έναρξη της παρούσας εργασίας της οποίας ο βασικός στόχος ήταν ο προσδιορισμός του βαθμού προσρόφησης και εκρόφησης των δύο ουσιών σε διάφορα εδαφικά μίγματα.

## **2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ**

Οι δοκιμές της προσρόφησης και της εκρόφησης του fosthiazate και του linuron στο έδαφος και σε μια σειρά εδαφικών μιγμάτων που χρησιμοποιούνται ως εδαφοβελτιωτικά, πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

### **2.1. ΕΔΑΦΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ**

#### **2.1.1. Εδαφοβελτιωτικά**

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται αύξηση στη χρήση εδαφοβελτιωτικών με απώτερο σκοπό την αύξηση των αποδόσεων των καλλιεργειών. Ωστόσο, πολλά από αυτά επιφέρουν αλλαγές στην προσροφητική ικανότητα των εδαφών, μειώνοντας τον κίνδυνο έκπλυσης των φυτοπροστατευτικών ουσιών που εφαρμόζονται στις καλλιέργειες. Επομένως κρίνεται σημαντική η αξιολόγηση της ρόφησης των ευρέως χρησιμοποιούμενων εδαφοβελτιωτικών, όπως η κοπριά και ο ζεόλιθος, αλλά και ορισμένων παραπροϊόντων και υπολειμμάτων καλλιεργούμενων φυτών που μπορούν δυνητικά να χρησιμοποιηθούν σε εδαφικά μίγματα.

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σε εδαφικά μίγματα σε ποσοστό 10% w/w στις δοκιμές ρόφησης ήταν ο ορυκτός λιγνίτης (σε λεπτό διαμερισμό, παραπροϊόν της εξόρυξης λιγνίτη για χρήση σε θερμοηλεκτρικές μονάδες, που στο εξής στην παρούσα εργασία θα ονομάζεται άνθρακας), η πρόβεια κοπριά, τα υπολείμματα του εκκοκκισμένου βάμβακος (μίγμα από φύλλα και στελέχη), τα υπολείμματα από τη έκθλιψη σπόρων αγριαγκινάρας (πίτα) και ζεόλιθος (Εικόνες 6 – 10). Στη συνέχεια της παρούσας εργασίας, τα εδαφικά μίγματα αναφέρονται και ως υπόστρωμα.

Η αρχική προετοιμασία των υποστρωμάτων περιλάμβανε κοσκίνισμα όλων των υλικών με κόσκινο διαμέτρου 2 mm. Η επιλογή των συγκεκριμένων υποστρωμάτων βασίστηκε μεταξύ άλλων σε πειράματα επίδρασης εδαφοβελτιωτικών στην ανάπτυξη φυτών σταμναγκαθίου, που διεξάγονται από τα εργαστήρια Λαχανοκομίας και Γεωργίας του Τμήματος Γεωπονίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Επιπλέον, επιλέχθηκαν και βάσει οικονομικών

κριτηρίων, για το λόγο αυτό δεν πραγματοποιήθηκε κάποιο είδος επεξεργασίας τους, όπως κομποστοποίηση των υλικών ή χημική τροποποίηση του ζεολίθου, αλλά χρησιμοποιήθηκαν αυτούσια



**Εικόνα 6.** Έδαφος



**Εικόνα 7.** Άνθρακας



**Εικόνα 8.** Κοπριά



**Εικόνα 9.** Υπολ. εκκοκκισμένου βάμβακος



**Εικόνα 10.** Υπολ. σπόρων αγριαγκινάρας



**Εικόνα 11.** Ζεολίθος



### 2.1.2. Έδαφος

Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, προήλθε από τον Άγιο Γεώργιο Δομοκού και χαρακτηρίζεται ως αργιλώδες έδαφος με αλκαλικό pH (8,1) και 1,59% οργανικό άνθρακα. Για να πραγματοποιηθούν οι αναλύσεις ήταν αναγκαία η αρχική προκατεργασία του εδάφους. Αρχικά, το δείγμα εδάφους αεροξηράνθηκε σε συνθήκες δωματίου και στη συνέχεια έλαβε χώρα η ήπια λειοτρίβιση του σε γουδί από πορσελάνη και ακολούθησε το κοσκίνισμα του εδάφους με κόσκινο διαμέτρου 2 mm.

## 2.2. ΔΟΚΙΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ

### 2.2.1. Αντιδραστήρια

#### Διαλύτες

- Μεθανόλη, HPLC grade
- Νερό, HPLC grade

#### Πρότυπες ουσίες

- Linuron καθαρότητας >99,1% (ChemService Inc, West Chester, USA)
- Fosthiazate καθαρότητας >99,3% (ISK Belgium–RCC Ltd., Itingen, Switzerland)

#### Εμπορικά σκευάσματα

- Linagan SC 50%
- Nemathorin EW 15%

Η επιλογή των ουσιών έγινε με βάση τον δείκτη GUS και τον συντελεστή κατανομής οκτανόλης/νερού (LogP) των ουσιών. Οι τιμές των παραπάνω ιδιοτήτων για το linuron είναι 2,34 και 3, ενώ για το fosthiazate είναι 3,84 και 1,68, αντίστοιχα (Πίνακες 1 και 2). Με βάση τα στοιχεία των Πινάκων 1 και 2 το ζιζανιοκτόνο linuron κατηγοριοποιείται ως ουσία με μέτριες πιθανότητες έκπλυσης και μικρής λιποδιαλυτότητας με αυξημένες πιθανότητες μετακίνησης στο έδαφος, ενώ το νηματωδοκτόνο fosthiazate ως ουσία με

υψηλό κίνδυνο έκπλυσης, μικρής λιποδιαλυτότητας με αυξημένη μετακίνηση στο έδαφος.

**Πίνακας 1.** Χαρακτηριστικά του linuron (University of Hertfordshire, 2017).

Linuron		
Ιδιότητα	Τιμή	Ερμηνεία
Διαλυτότητα στο νερό (20°C)	63,8 mg/ L	Μέτρια
Συντελεστής Henry (20°C)	$2,50 \times 10^{-06}$	Μέτρια πτητικό
Δείκτης GUS	2,34	Ενδιάμεση κατάσταση βαθμού έκπλυσης
Αποδόμηση στο έδαφος DT <sub>50</sub> (στο εργαστήριο 20°C)	87 ημέρες	Μέτρια έμμοно
Αποδόμηση στο έδαφος DT <sub>50</sub> (στο πεδίο)	48 ημέρες	Μέτρια έμμοно
Συντελεστής LogP (pH 7, 20°C)	3	Μέτρια
Συντελεστής K <sub>d</sub>	15,7	Μέτρια κινητικότητα
K <sub>oc</sub>	842,8	
K <sub>f</sub>	10,43	Μέτρια κινητικότητα
K <sub>foc</sub>	559	
Freundlich 1/n	0,87	

### 2.2.2. Παρασκευή προτύπων διαλυμάτων

Για την παραγωγή των καμπυλών αναφοράς τόσο για το fosthiazate όσο και για το linuron χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα βαθμονόμησης στις εξής συγκεντρώσεις: 0,5 – 1 – 2 – 5 – 10 – 40 μg/ mL. Τα διαλύματα βαθμονόμησης παρασκευάστηκαν από τα πρότυπα διαλύματα παρακαταθήκης (1000 μg/ mL) με διαδοχικές αραιώσεις σε μεθανόλη.

**Πίνακας 2.** Χαρακτηριστικά του fosthiazate (University of Hertfordshire, 2016).

Fosthiazate		
Ιδιότητα	Τιμή	Ερμηνεία
Διαλυτότητα στο νερό (20°C)	9000 mg/ L	Υψηλή
Συντελεστής Henry (20°C)	$1,76 \times 10^{-05}$	Μη πτητικό
Δείκτης GUS	3,84	Υψηλός βαθμός έκπλυσης
Αποδόμηση στο έδαφος DT <sub>50</sub> (στο εργαστήριο 20°C)	53 ημέρες	Μέτρια έμμοно
Αποδόμηση στο έδαφος DT <sub>50</sub> (στο πεδίο)	13 ημέρες	Μη έμμοно
Συντελεστής LogP (pH 7, 20°C)	1,68	Χαμηλή
Συντελεστής K <sub>d</sub>	1,97	Μέτρια κινητικότητα
K <sub>oc</sub>	239	
K <sub>f</sub>	1,22	Κινητό
K <sub>foc</sub>	59	
Freundlich 1/n	0,89	

### 2.2.3. Υλικά και όργανα

Για την πραγματοποίηση της δοκιμής ισορροπίας (batch equilibration) χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω σκεύη και όργανα:

- Εργαστηριακός ζυγός ακριβείας
- Οριζόντιος ανακινητής
- Φυγόκεντρος
- Λουτρό υπερήχων
- Vortex

- Γυάλινα φιαλίδια 40 mL με βιδωτά πώματα εσωτερικής επίστρωσης με teflon
- Γυάλινα φιαλίδια 2 mL
- Γυάλινα φιαλίδια 10 mL
- Ογκομετρικοί κύλινδροι 10, 100 και 200 mL
- Σιφώνια πλήρωσης 1, 2, 5 και 10 mL
- Μικροσύριγγες 50, 100, 250 και 500  $\mu$ L
- Ογκομετρικές φιάλες 500 mL
- Κωνικές φιάλες 200 και 500 mL
- Μικροπιπέτες Pasteur μιας χρήσης
- Φυσίγγια εκχύλισης στερέας φάσης (SPE) πληρωμένα με C-18 (500mg/ 3ml)
- Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC)

## 2.2.4. Αναλυτική μεθοδολογία

### 2.2.4.1. Μέθοδος προσδιορισμού της προσρόφησης και της εκρόφησης

Προκειμένου να αξιολογηθεί η συμπεριφορά των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο έδαφος και στα εδαφικά μίγματα επιλέχτηκε η τεχνική της δοκιμής σε ισορροπία (batch equilibration), όπως ορίζεται στην κατευθυντήρια οδηγία 106 του Διεθνή Οργανισμού για την Οικονομική Συνεργασία και Ανάπτυξη (OECD, 2001). Ακολουθώντας την τεχνική αυτή δεν είναι δυνατή η διάκριση μεταξύ της φυσικής και της χημικής προσρόφησης, καθώς αντικατοπτρίζεται μόνο η δέσμευση των ουσιών στο έδαφος. Επιπλέον δεν εκτιμάται η προσρόφηση των ουσιών στα κολλοειδή του εδάφους που έχουν διάμετρο  $< 0,2 \mu\text{m}$ .

### 2.2.4.2. Διαλύματα φόρτισης

Πρωταρχικά παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα  $\text{CaCl}_2$  0,01 M σε ογκομετρική φιάλη των 500 mL (0,55 g  $\text{CaCl}_2$  μεταφέρθηκαν σε ογκομετρική φιάλη η οποία συμπληρώθηκε με απεσταγμένο νερό μέχρι τη χαραγή). Για τη φόρτιση του υδατικού διαλύματος  $\text{CaCl}_2$  χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα

φυτοπροστατευτικών ουσιών ενδιάμεσης συγκέντρωσης που παρασκευάστηκαν με αραίωση από διαλύματα εμπορικών σκευασμάτων. Τα διαλύματα φόρτισης του υδατικού διαλύματος  $\text{CaCl}_2$  παρασκευάστηκαν σε κωνική φιάλη των 500 mL ακριβώς πριν την φόρτιση των δειγμάτων και ακολούθησε ανάδευση σε vortex και σε λουτρό υπερήχων.

#### 2.2.4.3. Επίπεδα συγκεντρώσεων

Τα διαλύματα φόρτισης περιείχαν μια βαθμίδωση συγκεντρώσεων. Προϋπόθεση της δοκιμής σε ισορροπία είναι να υπάρχουν τουλάχιστον πέντε διαφορετικά επίπεδα συγκεντρώσεων. Για το linuron και το fosthiazate οι συγκεντρώσεις ήταν 1,25 – 2,7 – 7,4 – 8,2 – 18,5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  και 1,3 – 2 – 4,5 – 8,8 – 10,2  $\mu\text{g}/\text{mL}$  αντίστοιχα.

#### 2.2.4.4. Δοκιμή προσρόφησης – Δοκιμή εκρόφησης

Ζυγίστηκαν 2 g εδάφους ή εδαφικών μιγμάτων (αναλογία υλικού 10% w/w), τοποθετήθηκαν σε φιαλίδια των 40 mL και προστέθηκαν 10 mL από το διάλυμα φόρτισης. Στη συνέχεια, τα φιαλίδια οδηγήθηκαν στον οριζόντιο ανακινητή (200 rpm) για 12 ώρες. Έπειτα, ακολούθησε φυγοκέντρωση των δειγμάτων (3000 rpm για 7 λεπτά) και κατόπιν το υπερκείμενο, ογκομετρήθηκε και τέλος συλλέχθηκε σε φιαλίδια των 10 mL.

Μετά τη δοκιμή προσρόφησης ακολούθησε η δοκιμή εκρόφησης (σειριακή μέθοδος). Σε κάθε φιαλίδιο που έμεινε από τη δοκιμή προσρόφησης, προστέθηκε υδατικό διάλυμα  $\text{CaCl}_2$  0,01 M ίσου όγκου με αυτόν που απομακρύνθηκε στην προηγούμενη δοκιμή (προσρόφηση). Τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν στον οριζόντιο ανακινητή για 12 ώρες και ακολούθησε φυγοκέντρωση, ογκομέτρηση και συλλογή της υπερκείμενης υδατικής φάσης.

#### 2.2.4.5. Εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE)

Για τον προσδιορισμό των ουσιών στην υδατική φάση των δοκιμών προσρόφησης και εκρόφησης πραγματοποιήθηκε καθαρισμός της (clean up) και προσυγκέντρωση των ουσιών εφαρμόζοντας την τεχνική της εκχύλισης στερεάς φάσης με τη χρήση φυσίγγιων C-18. Το δείγμα (υδατική φάση) και οι διαλύτες διήλθαν από το φυσίγγιο με τη βοήθεια θετικής πίεσης που

δημιουργήθηκε μέσω του εμβόλου. Αρχικά, η στήλη ενεργοποιήθηκε με 2 mL μεθανόλη και 5 mL νερό. Στη συνέχεια έγινε η εισαγωγή 5 mL υδατικού δείγματος και ακολούθησε έκπλυση της στήλης με 2 mL νερό. Μετά την έκπλυση της στήλης, διήλθε από το φυσίγγιο αέρας για απομάκρυνση της υγρασίας και τέλος οι φυτοπροστατευτικές ουσίες εκλούστηκαν με 1 mL μεθανόλης. Τα εκλούσματα συλλέχθηκαν σε φιαλίδια των 2 mL και αποτέλεσαν το προς ανάλυση δείγμα.

#### 2.2.4.6. Χρωματογραφική ανάλυση

Για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των φυτοπροστατευτικών προϊόντων χρησιμοποιήθηκε σύστημα Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (HPLC – High Performance Liquid Chromatography) Hewlett Pachard agilent 1100 με ανιχνευτή υπεριώδους (UV) και βρόγχο έγχυσης 20μL. Η ανάλυση έγινε με χρωματογραφία αντίστροφης φάσης, χρησιμοποιώντας στήλη τύπου C-18 (Zorbax SB-C18, Agilent, 4,6x150mm, 5μm). Η θερμοκρασία της στήλης ήταν σταθερή στους 40 °C καθ' όλη τη διάρκεια της ανάλυσης. Η έκλουση ήταν ισοκρατική με σταθερή ροή 1 mL/min. Η κινητή φάση ήταν νερό (νερό και μεθανόλη σε αναλογία 9/1) και μεθανόλη σε αναλογία 30/70. Τέλος, ως μήκος κύματος για την ανίχνευση των ουσιών επιλέχθηκαν τα 230 nm. Η καταγραφή και η επεξεργασία του χρωματογραφικού σήματος πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του προγράμματος Chem Station της Hewlett Pachard.

#### 2.2.4.7. Πειράματα ανάκτησης

Η μέθοδος εκχύλισης (των υδατικών δειγμάτων) και χρωματογραφικού προσδιορισμού των linuron και fosthiazate ελέγχθηκε ως προς την αξιοπιστία της με πειράματα ανάκτησης. Συγκεκριμένα, υδατικό διάλυμα  $\text{CaCl}_2$  0,01 M φορτίστηκε (εμβολιάστηκε) με γνωστές ποσότητες πρότυπου μικτού διαλύματος των δραστικών ουσιών της μελέτης, ώστε να προκύψουν φορτισμένα δείγματα σε δύο διαφορετικά επίπεδα συγκεντρώσεων (τρεις επαναλήψεις ανά επίπεδο). Τα φορτισμένα υδατικά δείγματα αναλύθηκαν (εκχύλιση στερεάς φάσης, χρωματογραφική έκχυση) με τις μεθόδους που αναφέρθηκε παραπάνω, προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των δραστικών ουσιών και ακολούθησε η σύγκριση της με τη συγκέντρωση φόρτισης.

## 2.2.5. Υπολογισμός ποσοστιαίας προσρόφησης – εκρόφησης, και των παραμέτρων των ισόθερμων καμπυλών

### 2.2.5.1. Ποσοστιαία προσρόφηση (A%) και παράμετροι ισόθερμων προσρόφησης

Για τον υπολογισμό χρησιμοποιήθηκαν οι εξής σχέσεις:

$$A \% = \frac{m_s^{ads} \times 100}{m_0}$$

$$m_0 = C_0 \times V_0$$

$$m_s^{ads} = m_0 - C_{aq}^{ads} \times V_r^{ads}$$

$$q_e^{ads} = \frac{m_s^{ads}}{I}$$

$$K_d^{ads} = \frac{q_e^{ads}}{C_{aq}^{ads}}$$

$$K_{oc} = \frac{K_d^{ads}}{OC \%}$$

Όπου,

$m_s^{ads}$ : η ποσότητα της προσροφημένης στο υπόστρωμα ουσία μετά την επίτευξη ισορροπίας κατά τη δοκιμή προσρόφησης (μg)

$m_0$ : η αρχική ποσότητα της ουσίας (μg)

$C_0$ : η αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο υδατικό διάλυμα (μg/ mL)

$C_{aq}^{ads}$ : η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα μετά την επίτευξη της ισορροπίας κατά τη δοκιμή προσρόφησης (μg/ mL)

$V_0$ : ο αρχικός όγκος του υδατικού διαλύματος (mL)

$V_r^{ads}$ : ο όγκος του διαλύματος μετά την επίτευξη της ισορροπίας κατά τη δοκιμή προσρόφησης (mL)

$q_e^{ads}$ : η συγκέντρωση της ουσίας στη στερεά φάση μετά τη δοκιμή προσρόφησης (μg/ g)

$\Gamma$ : το βάρος του κάθε υποστρώματος (g)

$K_d^{ads}$ : ο συντελεστής κατανομής (mL/ g)

$K_{oc}$ : ο συντελεστής προσρόφησης που αφαιρεί τη συνεισφορά του οργανικού άνθρακα

$OC\%$ : η περιεκτικότητα του υποστρώματος σε οργανικό άνθρακα

#### 2.2.5.2. Ποσοστιαία εκρόφηση (D%) και παράμετροι ισόθερμων εκρόφησης

Για τον υπολογισμό χρησιμοποιήθηκαν οι εξής σχέσεις:

$$D \% = \frac{m_{aq}^{des} \times 100}{m_s^{ads}}$$

$$m_{aq}^{des} = m_m^{des} \times \frac{V_0}{V_r^{des}} - m_{aq}^A$$

$$m_m^{des} = C_{aq}^{des} \times V_r^{des}$$

$$m_{aq}^A = m_{aq}^{ads} \times \frac{(V_0 - V_r^{ads})}{V_0}$$

$$m_{aq}^{ads} = C_{aq}^{ads} \times V_r^{ads}$$

$$q_e^{des} = \frac{(m_s^{ads} - m_{aq}^{des})}{\Gamma}$$

$$K_d^{des} = \frac{(m_s^{ads} - m_{aq}^{des})}{m_{aq}^{des}} \times \frac{V_r^{ads}}{\Gamma}$$



Όπου,

$m_{aq}^{des}$ : η ποσότητα της ουσίας που εκροφήθηκε μετά τη δοκιμή ισορροπίας (μg)

$m_s^{ads}$ : η ποσότητα της προσροφημένης στο υπόστρωμα ουσία μετά την επίτευξη ισορροπίας κατά τη δοκιμή προσρόφησης (μg)

$m_m^{des}$ : η ποσότητα της ουσίας που μετρήθηκε στο υδατικό διάλυμα μετά τη δοκιμή εκρόφησης

$V_o$ : ο αρχικός όγκος του υδατικού διαλύματος (mL)

$V_r^{des}$ : ο όγκος του διαλύματος μετά την επίτευξη της ισορροπίας κατά τη δοκιμή εκρόφησης (mL)

$m_{aq}^A$ : η ποσότητα της ουσίας που παρέμεινε στο φιαλίδιο μετά τη δοκιμή προσρόφησης, λόγω της ατελής συμπλήρωσης του όγκου (μg)

$C_{aq}^{des}$ : η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα μετά την επίτευξη της ισορροπίας κατά τη δοκιμή εκρόφησης (μg/ mL)

$m_{aq}^{ads}$ : η ποσότητα της ουσίας στο υδατικό διάλυμα μετά τη δοκιμή προσρόφησης (μg)

$V_r^{ads}$ : ο όγκος του διαλύματος μετά την επίτευξη της ισορροπίας κατά τη δοκιμή προσρόφησης, ο οποίος προστέθηκε για τη δοκιμή εκρόφησης (mL)

$C_{aq}^{ads}$ : η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα μετά την επίτευξη της ισορροπίας κατά τη δοκιμή προσρόφησης (μg/ mL)

$q_e^{des}$ : η συγκέντρωση της ουσίας στη στερεά φάση μετά τη δοκιμή εκρόφησης (μg/ g)

$\Gamma$ : το βάρος του κάθε υποστρώματος (g)

$K_d^{des}$ : ο συντελεστής εκρόφησης (mL/ g)

### 2.3. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

Η ανάλυση του εδάφους και των οργανικών υλικών ως προς τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

### 2.3.1. Διαθέσιμη υγρασία

#### Όργανα και υλικά

- Πορσελάνινες κάψες
- Ζυγός ακριβείας
- Φούρνος

#### Μέθοδος

Για τον προσδιορισμό της διαθέσιμης υγρασίας, τοποθετήθηκαν 10 g εδάφους και οργανικών υλικών σε πορσελάνινη κάψα, αφού προηγουμένως μετρήθηκε και καταγράφηκε το καθαρό βάρος της κάθε κάψας. Κατόπιν, οι κάψες τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 110 °C για χρονικό διάστημα 24 ωρών έτσι ώστε να επιτευχθεί πλήρης απώλεια υγρασίας και ξήρανση των δειγμάτων. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ζύγιση των δειγμάτων μαζί με την κάψα. Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε ο παρακάτω τύπος:

$$\text{Υγρασία \%} = \frac{(\text{Νωπό βάρος} - \text{Ξηρό βάρος}) \times 100}{\text{Νωπό βάρος}}$$

### 2.3.2. Υδατοχωρητικότητα

#### Υλικά

- Ζυγός ακριβείας
- Γυάλινα χωνιά
- Διηθητικό χαρτί

#### Μέθοδος

Για τον προσδιορισμό της υδατοχωρητικότητας τους εδάφους και των οργανικών υλικών, ζυγίστηκαν 20 g και τοποθετήθηκαν σε γυάλινο χωνί στο εσωτερικό του οποίου προσαρμόστηκε διηθητικό χαρτί. Τα υλικά διαβρέχτηκαν με επανειλημμένες εφαρμογές μεγάλων ποσοτήτων απεσταγμένου νερού μέχρι να επέλθει κορεσμός. Η ελεύθερη επιφάνεια του χωνιού καλύφθηκε, έτσι ώστε να αποκλειστεί η πιθανότητα απώλειας νερού

λόγω εξάτμισης και αφέθηκαν για να στραγγίσουν την περίσσεια νερού. Η υδατοχωρητικότητα (WHC) υπολογίστηκε από τον παρακάτω τύπο:

$$WHC \% = \frac{(B - X) + (W_2 - W_1) \times 100}{X}$$

Όπου,

B: το νωπό βάρος του εδάφους και των οργανικών υλικών (g)

X: το ξηρό βάρος του εδάφους και των οργανικών υλικών (g)

W<sub>1</sub>: το βάρος του χωνιού και του διηθητικού χαρτιού πριν την κατάκλυση (g)

W<sub>2</sub>: το βάρος του χωνιού και του διηθητικού χαρτιού μετά την κατάκλυση (g)

### 2.3.3. Ηλεκτρική αγωγιμότητα

#### Όργανα και υλικά

- Φιαλίδια τύπου falcon 50 mL
- Ζυγός ακριβείας
- Ογκομετρικές φιάλες 10 mL και 20 mL
- Αγωγιμόμετρο

#### Μέθοδος

Για τη μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, ζυγίστηκαν 20 g εδάφους και 6 g από το κάθε οργανικό υλικό και τοποθετήθηκαν σε φιαλίδια τύπου falcon των 50 mL. Στη συνέχεια προστέθηκαν με ογκομετρική φιάλη 20 mL H<sub>2</sub>O στο έδαφος και 30 mL H<sub>2</sub>O στα οργανικά υλικά. Ακολούθησε ανακίνηση επί 20 λεπτά και έπειτα πραγματοποιήθηκε η μέτρηση στο αγωγιμόμετρο με απλή εμβάπτιση του ηλεκτροδίου στο διάλυμα.

### 2.3.4. Προσδιορισμός της τιμής του pH

#### Όργανα και υλικά

- Ποτήρια ζέσεως 50 mL
- Ζυγός ακριβείας
- Μαγνητικός αναδευτήρας
- Πρότυπα διαλύματα με pH 4,2 και 7
- Ηλεκτρικό πεχάμετρο

#### Μέθοδος

Για τη μέτρηση του pH, ζυγίστηκα 10 g από το έδαφος και από τα οργανικά υλικά και τοποθετήθηκαν σε ποτήρια ζέσεως των 50 mL. Στη συνέχεια προστέθηκαν 50 mL H<sub>2</sub>O και δημιουργήθηκε αιώρημα 1:5. Το κάθε δείγμα τοποθετήθηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα για 10 λεπτά και έπειτα αφέθηκε σε ηρεμία για 15 λεπτά. Ακολούθησε η μέτρηση της τιμής του pH των δειγμάτων, αφού πρώτα είχε πραγματοποιηθεί βαθμονόμηση του πεχαμέτρου με τη βοήθεια πρότυπων διαλυμάτων με pH 4,2 και 7. Η μέτρηση έγινε με απλή εμβάπτιση του ηλεκτροδίου στο διάλυμα.

### 2.3.5. Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων

#### Όργανα, υλικά και αντιδραστήρια

- CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 1 M, pH 7
- CH<sub>3</sub>COONa 1 M, pH 8,2
- Αιθανόλη 96%
- Φιαλίδια τύπου falcon 50 mL
- Οριζόντιος ανακινητής
- Φυγόκεντρος
- Ζυγός ακριβείας
- Ογκομετρικές φιάλες των 100 mL
- Ογκομετρικές φιάλες των 25 mL
- Πρότυπα διαλύματα Na – K.

- Φλογοφωτόμετρο

### Μέθοδος

Ζυγίστηκαν 2 g από κάθε οργανικό υλικό και από το έδαφος σε ζυγαριά ακριβείας και τοποθετήθηκαν σε φιαλίδια τύπου falcon των 50 mL. Έπειτα προστέθηκαν 20 mL  $\text{CH}_3\text{COONa}$  1 M και τα δείγματα ανακινήθηκαν επί 10 λεπτά στον οριζόντιο ανακινητή. Κατόπιν ακολούθησε φυγοκέντρηση για 15 (3000 rpm) και στο τέλος της φυγοκέντρησης αποχύθηκε το υπερκείμενο. Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε συνολικά 3 φορές με σκοπό τον κορεσμό των δειγμάτων με ιόντα  $\text{Na}^+$ . Στο επόμενο στάδιο προστέθηκαν 20 mL αιθανόλης, ακολούθησε ανακίνηση επί 10 λεπτά, φυγοκέντρηση για 15 λεπτά και απόχυση του υπερκειμένου. Ομοίως με πριν, η διαδικασία επαναλήφθηκε συνολικά 3 φορές με σκοπό το ξέπλυμα του διαλύματος από την περίσσεια ιόντων  $\text{Na}^+$ . Στη συνέχεια προστέθηκαν 20 mL  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  1 M, τα δείγματα ανακινήθηκαν για 10 λεπτά, ακολούθησε φυγοκέντρηση για 15 λεπτά και διήθηση του υπερκειμένου σε ογκομετρικές φιάλες των 100 mL μέσω αργού διηθητικού χαρτιού. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε 3 φορές με σκοπό την ανταλλαγή όλου του  $\text{Na}^+$  με ιόντα  $\text{NH}_4^+$ . Μετά το τέλος των τριών διηθήσεων, η ογκομετρικές φιάλες των 100 mL συμπληρώθηκαν μέχρι την χαραγή με  $\text{H}_2\text{O}$ . Το διήθημα αραιώθηκε 10 φορές καθώς 2,5 mL από κάθε δείγμα μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες των 25 mL και συμπληρώθηκαν μέχρι την χαραγή με  $\text{H}_2\text{O}$ . τέλος μετρήθηκε το  $\text{Na}^+$  που προσροφήθηκε σε φλογοφωτόμετρο όπου βαθμονομήθηκε με τη βοήθεια πρότυπων διαλυμάτων των εξής συγκεντρώσεων: 0, 1, 2, 5, 7, 10. Η ποσότητα που μετρήθηκε στο φλογοφωτόμετρο είναι ίση με την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του εδάφους και των οργανικών υλικών. Για τον υπολογισμό της ΙΑΚ, ήταν απαραίτητη η χάραξη της καμπύλης αναφοράς, με βάση την ένδειξη του οργάνου και τις συγκεντρώσεις των προτύπων διαλυμάτων Na – K, από όπου προέκυψε η τιμή για κάθε δείγμα αφού λήφθηκε υπόψη το βάρος του κάθε δείγματος αλλά και η αραιώση που πραγματοποιήθηκε.

### 2.3.6. Οργανικός άνθρακας

#### Όργανα, υλικά και αντιδραστήρια

- Διάλυμα 0,166 M  $K_2Cr_2O_7$
- Διάλυμα 0,5 M  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
- Πυκνό  $H_3PO_4$
- Πυκνό  $H_2SO_4$
- Δείκτης διφαινυλαμίνης
- Σωλήνες πέψης 500 mL
- Ζυγός ακριβείας
- Ειδική συσκευή πέψης
- Προχοΐδα 50 mL
- Κωνική φιάλη 500 mL
- Ογκομετρικός κύλινδρος 10 mL και 100 mL

#### Μέθοδος

Ζυγίστηκαν 0,5 g εδάφους και 0,05 g από κάθε οργανικό υλικό και τοποθετήθηκαν σε σωλήνες πέψης των 500 mL. Έπειτα προστέθηκαν με ογκομετρικό κύλινδρο 10 mL 0,166 M  $K_2Cr_2O_7$  και 10 mL πυκνό  $H_2SO_4$ . Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο block πέψης και πραγματοποιήθηκε βρασμός στους 100 °C για 2 ώρες. Ακολούθησε διήθηση μέσα από γρήγορο διηθητικό χαρτί σε κωνική φιάλη των 500 mL με τη βοήθεια 200 mL  $H_2O$  όπου προστέθηκαν διαδοχικά με ογκομετρική φιάλη των 100 mL. Όταν ολοκληρώθηκε η διήθηση, προστέθηκαν 10 mL πυκνού  $H_3PO_4$  στο διάλυμα. Στη συνέχεια προστέθηκαν 5 σταγόνες δείκτη διφαινυλαμίνης στην κωνική φιάλη και ογκομετρήθηκε το  $K_2Cr_2O_7$  που περίσσεψε από την οξείδωση του οργανικού άνθρακα με το διάλυμα 0,5 M  $FeSO_4$  που βρισκόταν μέσα στην προχοΐδα. Το αρχικό χρώμα ήταν σκούρο καφέ για το έδαφος και πορτοκαλί για τα υποστρώματα. Λίγο πριν το τέλος της ογκομέτρησης το χρώμα έγινε έντονο βαθύ μπλε και μερικές σταγόνες μετά έγινε πράσινο, το οποίο ήταν και το τελικό χρώμα. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε και σε «λευκό δείγμα», που περιείχε όλα τα αντιδραστήρια εκτός από το δείγμα, καθώς στο διάλυμα του

FeSO<sub>4</sub> ο Fe<sup>II</sup> οξειδώνεται βαθμιαία σε Fe<sup>III</sup> με την επαφή του διαλύματος με τον αέρα, και έτσι «μειώνεται» η συγκέντρωσή του.

Η περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα υπολογίστηκε από τη σχέση:

$$\% \text{ O.C} = \frac{0,15 \times (B - A)}{F}$$

Όπου,

A= τα mL που χρειάστηκαν για την ογκομέτρηση των άγνωστων δειγμάτων

B= τα mL που χρειάστηκαν για την ογκομέτρηση του «λευκού» δείγματος

F= το βάρος του εδάφους και των οργανικών υλικών (g)

### 2.3.7. Ολικό άζωτο με τη μέθοδο Kjeldahl

#### Όργανα, υλικά και αντιδραστήρια

- Σωλήνες πέψης 500 mL
- Πυκνό H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Ταμπλέτες Kjeltab
- Ταμπλέτες antifoam
- Ζυγός ακριβείας
- Ειδική συσκευή πέψης
- Ογκομετρικοί κύλινδροι 20 mL
- Κωνικές φιάλες 250 mL
- H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub>
- Διάλυμα NaOH
- 0,11029 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Προχοΐδα 50 mL
- Μεικτός δείκτης bromocresol green και methyl red
- Αποστακτικό μηχάνημα

## Μέθοδος

Αρχικά ζυγίστηκε 1 g από κάθε οργανικό υλικό και τοποθετήθηκε σε σωλήνα πέψης των 500 mL. Στη συνέχεια προστέθηκαν 2 ταμπλέτες Kjeltab και 1 ταμπλέτα antifoam. Έπειτα, προστέθηκαν με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου 20 mL πυκνού  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο block πέψης και καλύφθηκαν για να υπάρξουν αναθυμιάσεις. Η πέψη πραγματοποιήθηκε στο εξής πρόγραμμα:

- Προθέρμανση στους 150 °C για 15 λεπτά
- Πέψη στους 290 °C για 10 λεπτά
- Πέψη στους 420 °C για 50 λεπτά

Μετά την πέψη και αφού κρύωσαν τα δείγματα ακολούθησε η απόσταξη. Με τη βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου προστέθηκαν 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  στο σωλήνα πέψης, ο οποίος τοποθετήθηκε στην ειδική θέση της αποστακτικής μηχανής. Στη συνέχεια προστέθηκαν 20 mL  $\text{H}_3\text{BO}_4$  στην κωνική φιάλη των 250 mL και τοποθετήθηκε στην κατάλληλη θέσης της αποστακτικής. Για την πραγματοποίηση της απόσταξης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα alkali και ο χρόνος της απόσταξης ήταν 5 λεπτά. Στο τέλος της διαδικασίας, η κωνική φιάλη περιείχε το απόσταγμα. Έπειτα, προστέθηκαν στην κωνική φιάλη 5 σταγόνες από τον μεικτό δείκτη bromocresol green και methyl red και το απόσταγμα απέκτησε πράσινο χρώμα. Ακολούθησε ογκομέτρηση με 0,11029 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και το τελικό χρώμα μεταβλήθηκε σε πορτοκαλί. Η παραπάνω διαδικασία ακολουθήθηκε για όλα τα δείγματα αλλά και για το «λευκό» δείγμα. Το ολικό άζωτο υπολογίστηκε από τον παρακάτω τύπο:

$$N\% = \frac{[14 \times (Va - Vb) \times N]}{10 \times G}$$

Όπου,

Va: ο όγκος του οξέος που καταναλώθηκε κατά την ογκομέτρηση του άγνωστου δείγματος

Vb: ο όγκος του οξέος που καταναλώθηκε κατά την ογκομέτρηση του «λευκού» δείγματος



N: η κανονικότητα του διαλύματος ογκομέτρησης (0,11029)

Γ: το βάρος των δειγμάτων (g)

### 2.3.8. Ανάλυση κοκκομετρικής σύστασης

#### Όργανα, υλικά και αντιδραστήρια

- Διάλυμα εξα-μεταφωσφορικού νατρίου
- Ζυγός ακριβείας
- Ποτήρι ζέσεως των 250 mL
- Ηλεκτρικό mixer
- Ογκομετρικός κύλινδρος 1 L
- Ράβδος ανάδευσης
- Πυκνόμετρο Βουγιούκου
- Θερμόμετρο

#### Μέθοδος

Ζυγίστηκαν 50 g εδάφους σε ποτήρια ζέσεως των 250 mL και προστέθηκαν 50 mL διασπορικού διαλύματος 5%. Στη συνέχεια συμπληρώθηκε H<sub>2</sub>O με υδροβολέα, καλύφθηκε το ποτήρι ζέσεως με parafilm και αφέθηκε το δείγμα για 24 ώρες. Έπειτα, το δείγμα μεταφέρθηκε ποσοτικά σε ηλεκτρικό mixer όπου πραγματοποιήθηκε ανάδευση για 10 λεπτά. Κατόπιν, το δείγμα μεταφέρθηκε σε ογκομετρικό κύλινδρο του 1 L ,ο οποίος συμπληρώθηκε μέχρι την χαραγή με H<sub>2</sub>O. Το δείγμα αναδεύθηκε με ειδική ράβδο και με το πέρας 40 δευτερολέπτων από τη στιγμή που σταμάτησε η ανάδευση, καταγράφηκε η ένδειξη του πυκνόμετρου Βουγιούκου. Τα 40 δευτερόλεπτα θεωρούνται ο χρόνος που απαιτείται για να καθιζάνει η άμμος. Η δεύτερη μέτρηση πραγματοποιήθηκε 2 ώρες μετά, τη χρονική στιγμή που καθιζάνει και η ιλύς του δείγματος. Και στις δύο μετρήσεις, μαζί με την πυκνότητα του αιωρήματος μετρήθηκε και η θερμοκρασία καθώς το ιξώδες του αιωρήματος και επομένως η ταχύτητα καθίζησης των εδαφικών κλασμάτων, εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με τους παρακάτω τύπους:

- Ο συντελεστής διόρθωσης της θερμοκρασίας  $\Sigma\theta$

$$\Sigma\theta = \frac{\text{θερμοκρασία} - 20}{2,5}$$

- Διορθωμένες τιμές A και B

$$A' = A + \Sigma\theta A$$

$$B' = B + \Sigma\theta B$$

- Υπολογισμός ποσοστού άμμου, ιλύος και αργίλου

$$\text{Άργιλος \%} = \frac{100 \times B'}{\Gamma}$$

$$\text{Ιλύς \%} = \frac{(A' - B') \times 100}{\Gamma}$$

$$\text{Άμμος \%} = 100 - (\text{Άργιλος \%} + \text{Ιλύς \%})$$

Όπου

A: ένδειξη από το πυκνόμετρο Βουγιούκου στα 40 δευτερόλεπτα

B: ένδειξη από το πυκνόμετρο Βουγιούκου στις 2 ώρες

Γ: το βάρος του εδάφους (g)

Στη συνέχεια με τη βοήθεια του τριγώνου της μηχανικής σύστασης, χαρακτηρίστηκε ο τύπος του εδάφους.

### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

#### 3.1. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

Αρχικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των φυσικοχημικών παραμέτρων των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στα εδαφικά μίγματα. Οι τιμές αφορούν το κάθε υλικό αυτούσιο, χωρίς να έχει προηγηθεί η ανάμειξη του με το έδαφος.

**Πίνακας 3.** Διαθέσιμη υγρασία τριών οργανικών υλικών και του εδάφους.

Διαθέσιμη Υγρασία	
Υλικό	Υγρασία %
Έδαφος	6,98
Κοπριά	48,28
Υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος	10,64
Υπολείμματα σπόρων αγριαγκινάρας	6,89

**Πίνακας 4.** Υδατοχωρητικότητα τριών οργανικών υλικών και του εδάφους.

Υδατοχωρητικότητα	
Υλικό	Υδατοχωρητικότητα %
Έδαφος	83,91
Κοπριά	203,79
Υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος	357,71
Υπολείμματα σπόρων αγριαγκινάρας	152,01

**Πίνακας 5.** Ηλεκτρική αγωγιμότητα τριών οργανικών υλικών και του εδάφους.

Ηλεκτρική Αγωγιμότητα	
Υλικό	Ένδειξη οργάνου
Έδαφος	141,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$
Κοπριά	2,182 $\text{mS}/\text{cm}$
Υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος	5,416 $\text{mS}/\text{cm}$
Υπολείμματα σπόρων αγριαγκινάρας	560,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$

**Πίνακας 6.** Τιμές pH τεσσάρων υλικών και του εδάφους.

pH	
Υλικό	Ένδειξη οργάνου
Έδαφος	8,10
Κοπριά	8,22
Υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος	7,01
Υπολείμματα σπόρων αγριαγκινάρας	5,83
Ζεόλιθος	7,03

**Πίνακας 7.** Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων τριών οργανικών υλικών και του εδάφους.

Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων	
Υλικό	Na (cmol <sub>c</sub> / kg)
Έδαφος	10,65
Κοπριά	19,55
Υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος	13,07
Υπολείμματα σπόρων αγριαγκινάρας	7,88

**Πίνακας 8.** Οργανικός άνθρακας τριών οργανικών υλικών και του εδάφους.

Οργανικός Άνθρακας	
Υλικό	O.A %
Έδαφος	1,59
Κοπριά	24,80
Υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος	39,48
Υπολείμματα σπόρων αγριαγκινάρας	47,84

**Πίνακας 9.** Ολικό άζωτο τριών οργανικών υλικών.

Ολικό Άζωτο	
Υλικό	N %
Κοπριά	1,12
Υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος	2,48
Υπολείμματα σπόρων αγριαγκινάρας	4,02

**Πίνακας 10.** Κοκκομετρική σύσταση του εδάφους.

Ανάλυση Κοκκομετρικής Σύστασης Εδάφους	
Άργιλος	74,78 %
Ιλύς	11,60 %
Άμμος	13,62 %
ΑΡΓΙΛΩΔΕΣ	

Στους Πίνακες 3 έως 10 παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες των υποστρωμάτων και του εδάφους. Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ήταν αργιλώδες με pH 8,1. Η διαθέσιμη υγρασία του εδάφους και των υποστρωμάτων υπολογίστηκε λιγότερο από 10%, με εξαίρεση το υπόστρωμα της κοπριάς που ήταν 50%. Επίσης, η υδατοχωρητικότητα στο έδαφος βρέθηκε μικρότερη από 100%, ενώ στα τρία υποστρώματα είχε υψηλότερες τιμές και η μέγιστη τιμή καταγράφηκε στα υπολείμματα του εκκοκκισμένου βάμβακος (358%). Το pH των υποστρωμάτων κυμάνθηκε από 5,83 έως 8,22, όπου το πιο όξινο υπόστρωμα ήταν τα υπολείμματα των σπόρων της αγριαγκινάρας και το πιο αλκαλικό η κοπριά. Ως προς την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, η μέγιστη τιμή υπολογίστηκε για την κοπριά και η ελάχιστη για τα υπολείμματα των σπόρων της αγριαγκινάρας. Επιπλέον, στα οργανικά υποστρώματα καταγράφηκαν υψηλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας αλλά και περιεκτικότητας σε οργανικό άνθρακα, ενώ η ποσότητα του ολικού αζωτού ήταν χαμηλή.

## **3.2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ**

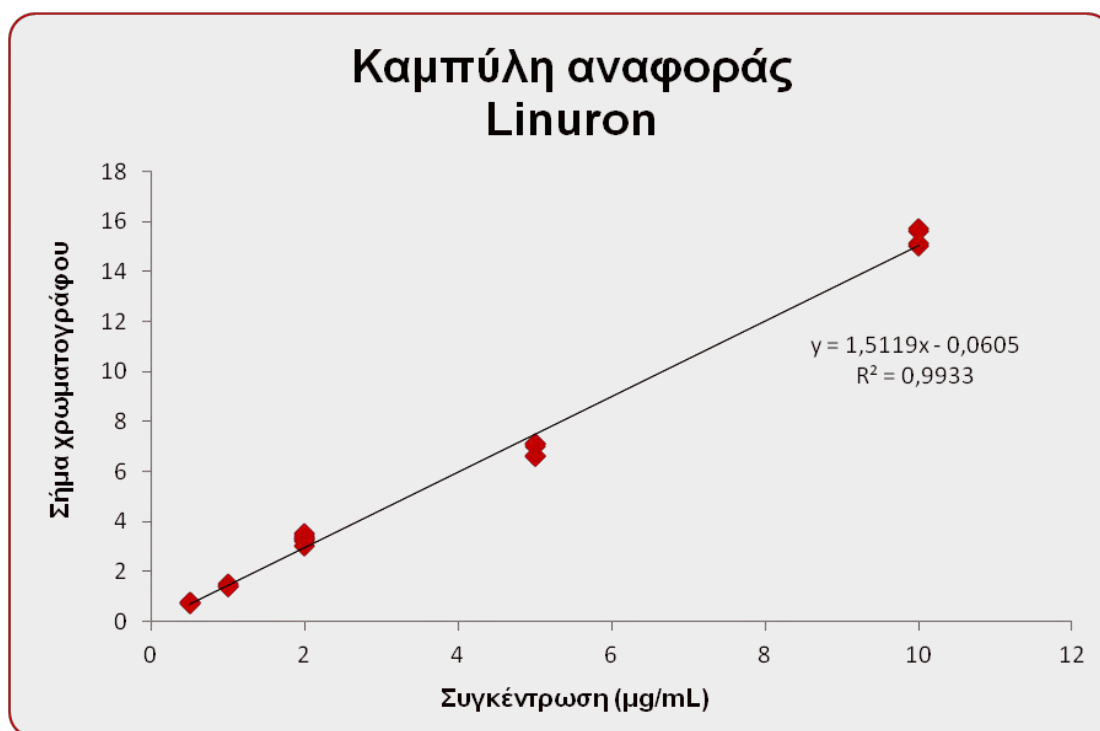
### **3.2.1. Ποιοτική ανάλυση – Χρόνος κατακράτησης (Retention time, $t_R$ )**

Η ταυτοποίηση των ουσιών linuron και fosthiazate, πραγματοποιήθηκε με βάση τους χρόνο κατακράτησης των προτύπων διαλυμάτων, οι οποίοι ήταν 5,27 min και 3,64 min αντίστοιχα. Τα δείγματα των μαρτύρων από τα εδαφικά μίγματα (υδατικά εκχυλίσματα) δεν παρουσίασαν κορυφές στους ανωτέρω χρόνους κατακράτησης, οπότε δεν υπήρξε δυσκολία στην επεξεργασία των χρωματογραφημάτων. Εξαίρεση αποτέλεσε το εκχύλισμα από το υπόστρωμα που περιείχε υπολείμματα σπόρων αγριαγκινάρας, διότι εμφάνισε κορυφή στο χρόνο κατακράτησης της ουσίας fosthiazate και δεν ήταν δυνατός ο προσδιορισμός της στο συγκεκριμένο υπόστρωμα.

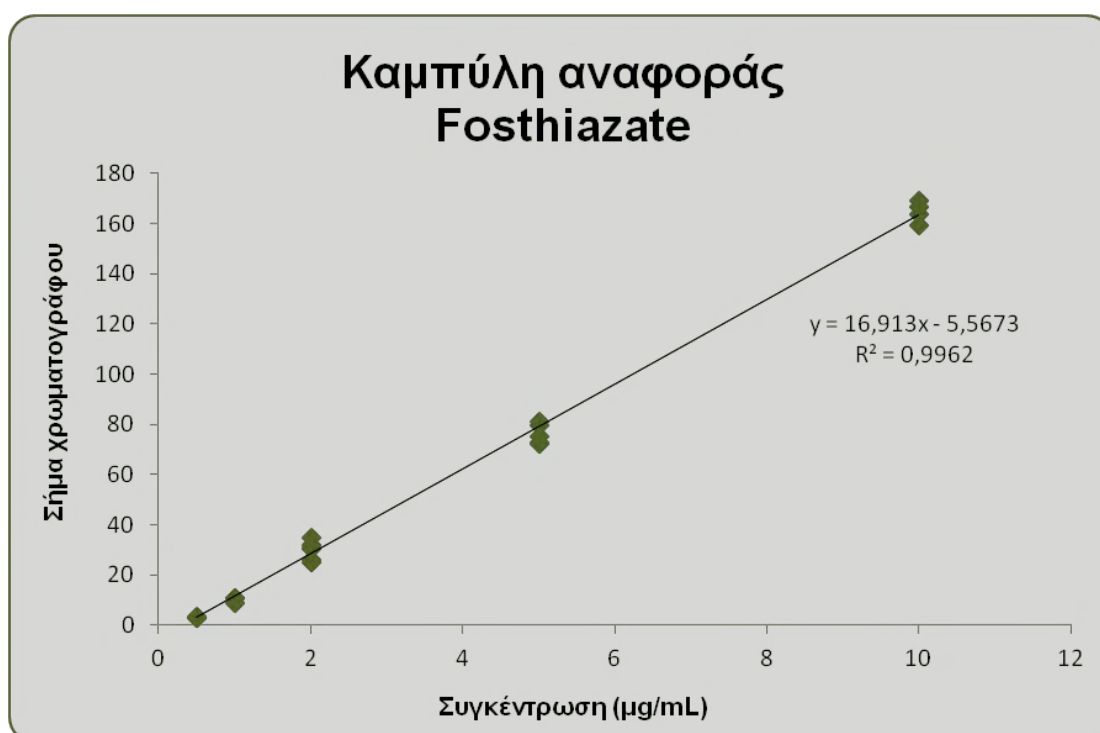
### **3.2.2. Ποσοτική ανάλυση – Καμπύλες αναφοράς (Calibration curves)**

Η ποσοτικοποίηση των ουσιών έγινε με την τεχνική του εξωτερικού προτύπου παράγοντας τις καμπύλες αναφοράς για τις δύο δραστικές ουσίες της μελέτης. Με τη χρησιμοποίηση της καμπύλης αναφοράς υπολογίστηκε η συγκέντρωση της κάθε ουσίας στην υδατική φάση και στη συνέχεια μέσω μαθηματικής επεξεργασίας ήταν δυνατός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης της προσροφημένης ουσίας στο υπόστρωμα.

Στα γραφήματα 1 και 2 παρουσιάζονται οι καμπύλες αναφοράς και οι εξισώσεις τους για τις ουσίες linuron και fosthiazate, όπως προέκυψαν από την έγχυση των προτύπων διαλυμάτων. Από την τιμή των συντελεστών παλινδρόμησης ( $R^2 = 0,9933$ , για το linuron και  $R^2 = 0,9962$  για το fosthiazate) προκύπτει ότι υπάρχει καλή γραμμική προσαρμογή των ευθειών. Πιο συγκεκριμένα, υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης των ουσιών και του χρωματογραφικού σήματος, για το εύρος των συγκεντρώσεων των προτύπων διαλυμάτων που μελετήθηκε.



**Γράφημα 1.** Καμπύλη αναφοράς χρωματογραφικής απόκρισης του linuron.



**Γράφημα 2.** Καμπύλη αναφοράς χρωματογραφικής απόκρισης του fosthiazate.

### 3.2.3. Ποσοτική ανάλυση – Ελέγχος αναλυτικής μεθόδου

Ο έλεγχος της αξιοπιστίας της αναλυτικής μεθοδολογίας προσδιορισμού των linuron και fosthiazate στα υδατικά διαλύματα πραγματοποιήθηκε με πειράματα ανάκτησης. Από τη σύγκριση της υπολογιζόμενης συγκέντρωσης, όπως προέκυψε από τις χρωματογραφικές αποκρίσεις των φορτισμένων δειγμάτων, με την ονομαστική συγκέντρωση φόρτισης υπολογίστηκε η ανάκτηση και η επαναληψιμότητα της εφαρμοσμένης αναλυτικής μεθόδου για την κάθε μία ουσία και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 11.

**Πίνακας 11.** Ανάκτηση (%) και επαναληψιμότητα ((RSD) για  $n = 3$ ) των linuron και fosthiazate σε φορτισμένα υδατικά δείγματα.

Δραστική ουσία	Επίπεδα εμβολιασμού	Ανάκτηση (%)
Linuron	0,20 µg/mL	103 ± 8
Linuron	1,0 µg/mL	98 ± 5
Fosthiazate	0,20 µg/mL	105 ± 9
Fosthiazate	1,0 µg/mL	101 ± 6

Οι τιμές ανάκτησης που προέκυψαν είναι ικανοποιητικές, καθώς κυμαίνονται μεταξύ 70% και 110% και η ορθότητα της μεθόδου θεωρείται αποδεκτή και τα αποτελέσματα αξιόπιστα (Council Directive 94/43/EC). Επίσης, καθώς οι τιμές των σχετικών τυπικών αποκλίσεων είναι <25% προκύπτει και ικανοποιητική ακρίβεια της αναλυτικής μεθόδου που εφαρμόστηκε στον προσδιορισμό των υπολειμμάτων των linuron και fosthiazate στα υδατικά διαλύματα.

Το όριο ποσοτικοποίησης (Limits of Quantitation, LOQ) για την κάθε ουσία ορίστηκε, αφενός με βάση το δεκαπλάσιο του θορύβου και κοντά στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις των πειραμάτων ανάκτησης στις οποίες παρουσίασαν ικανοποιητική ορθότητα και ακρίβεια. Έτσι ως LOQ για τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο ανάλυσης ορίζονται τα 0,01 µg a.i./mL και για το linuron και για το fosthiazate.



### 3.3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ – ΕΚΡΟΦΗΣΗ

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσρόφησης και εκρόφησης του linuron στις έξι διαφορετικές μεταχειρίσεις και του fosthiazate στις πέντε μεταχειρίσεις απεικονίζονται στα παρακάτω Γραφήματα. Για την περιγραφή των διεργασιών, εφαρμόστηκε το γραμμικό μοντέλο και το μοντέλο Freundlich. Η χρήση του κάθε μοντέλου οδήγησε σε δύο διαφορετικές ισόθερμες καμπύλες τόσο για τη διεργασία της προσρόφησης, όσο της εκρόφησης. Γενικά, οι ισόθερμες καμπύλες συσχετίζουν τις προσροφημένες ποσότητες των φυτοπροστατευτικών ουσιών στα σωματίδια της στερεάς φάσης του εκάστοτε εδαφικού μίγματος με τις αντίστοιχες ποσότητες που βρίσκονται διαλυμένες στο υδατικό διάλυμα. Από τη μαθηματική επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων, προέκυψαν οι ισόθερμες καμπύλες, οι εξισώσεις τους και οι συντελεστές παλινδρόμησης  $R^2$ , οι οποίοι χαρακτηρίζουν την προσαρμογή της καμπύλης στα πειραματικά αποτελέσματα και επομένως χρησιμοποιήθηκαν ως κριτήριο καταλληλότητας του κάθε μοντέλου. (Πίνακες 12 έως 15). Στα γραφήματα που ακολουθούν, κάθε σημείο αντιστοιχεί σε τρεις επαναλήψεις και παραθέτονται οι γραμμές σφάλματος.

#### 3.3.1. Linuron

##### 3.3.1.1. Έδαφος

Όσον αφορά την προσρόφηση του linuron στο έδαφος, ο συντελεστής παραλλακτικότητας έδειξε ικανοποιητική προσαρμογή και για τα δύο μοντέλα. Ωστόσο, επιλέχθηκε το μοντέλο του Freundlich, καθώς παρουσίασε την καλύτερη εφαρμογή ως προς τα αποτελέσματα την δοκιμής (Πίνακας 12). Για τη διεργασία της εκρόφησης επιλέχθηκε το γραμμικό μοντέλο, αφού λήφθηκε υπόψη το ίδιο κριτήριο (Πίνακας 13).

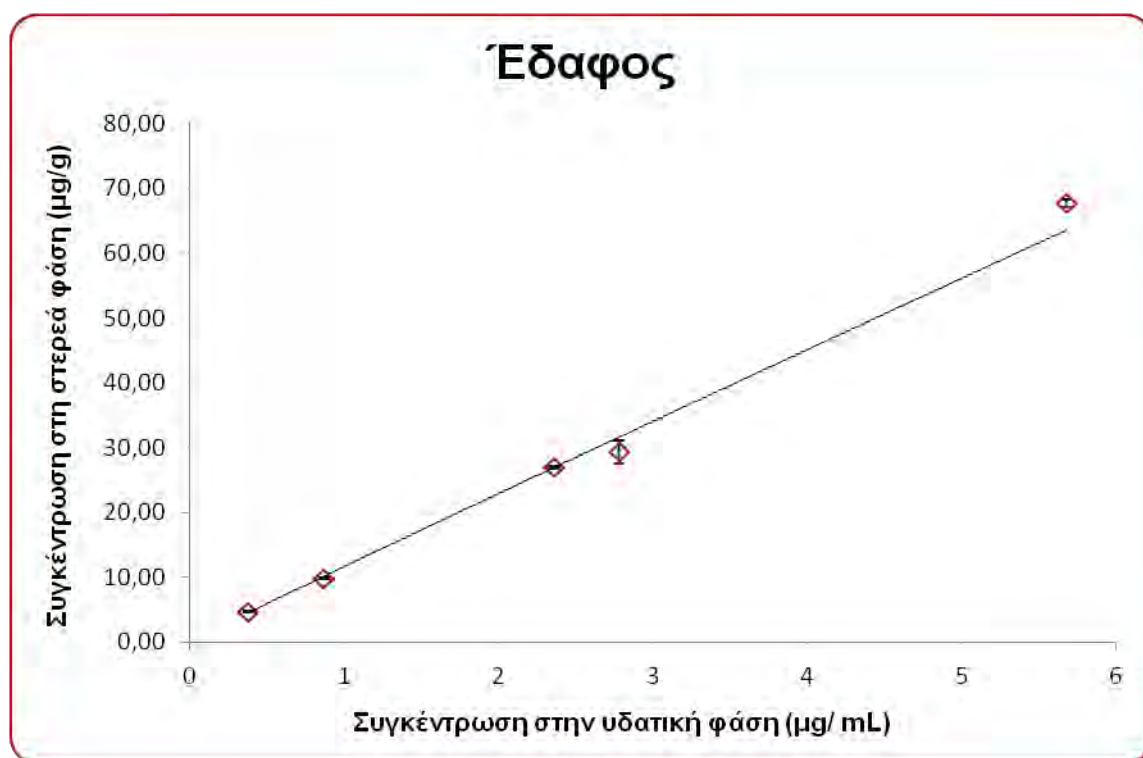
Οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης και εκρόφησης απεικονίζονται στα Γραφήματα 3 και 4 αντίστοιχα. Ύστερα από τη μαθηματική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, ο συντελεστής  $K_{f(ads)}$  προέκυψε 11,51 και ο συντελεστής  $K_{d(des)}$  27,83 υποδηλώνοντας ισχυρή προσρόφηση στο έδαφος. Επιπλέον,

σύμφωνα με τους Πίνακες 12 και 13, η ποσοστιαία προσρόφηση στο έδαφος βρέθηκε σε υψηλά επίπεδα (73,1%), ενώ αποδεσμεύθηκε μόνο το 13,5% της προσροφημένης ουσίας από τα κολλοειδή του εδάφους.

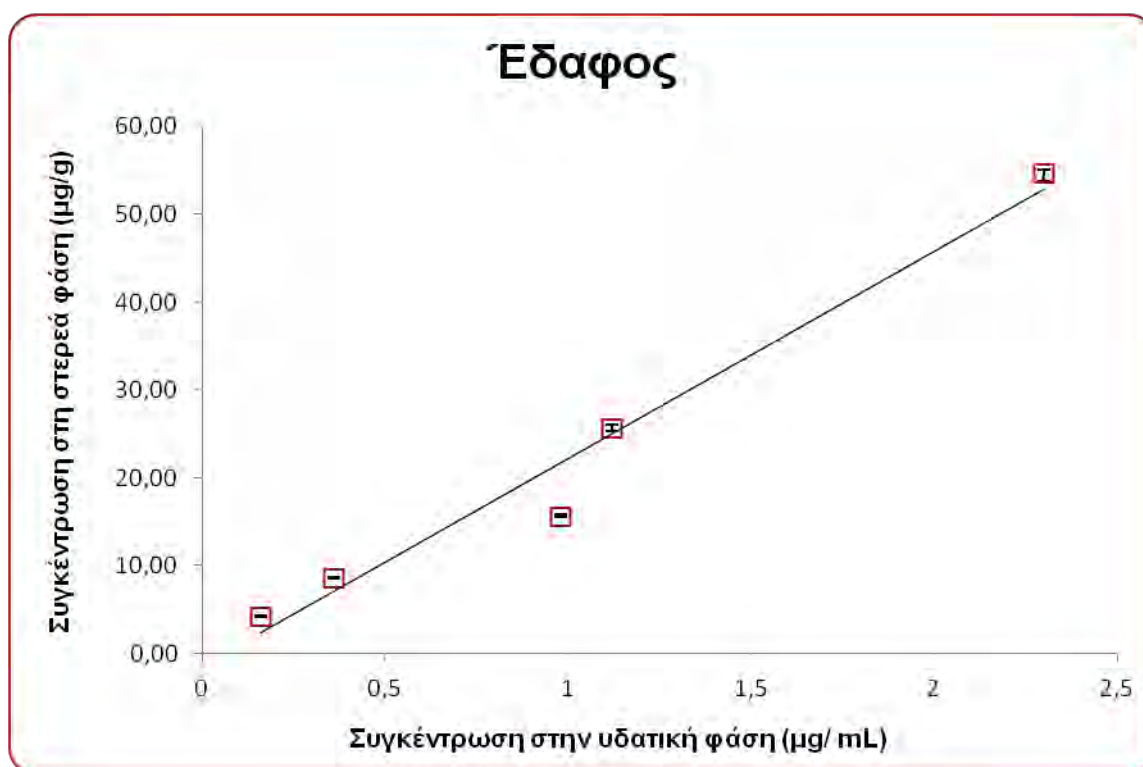
#### 3.3.1.2. Άνθρακας

Όπως στο έδαφος, έτσι και στο υπόστρωμα που περιείχε άνθρακα επιλέχθηκε το μοντέλο του Freundlich για τη διεργασία της εκρόφησης και το γραμμικό μοντέλο για τη διεργασία της εκρόφησης. Οι ισόθερμες καμπύλες απεικονίζονται στα Γραφήματα 5 και 6, ενώ οι συντελεστές παλινδρόμησης παρουσιάζονται στους Πίνακες 12 και 13.

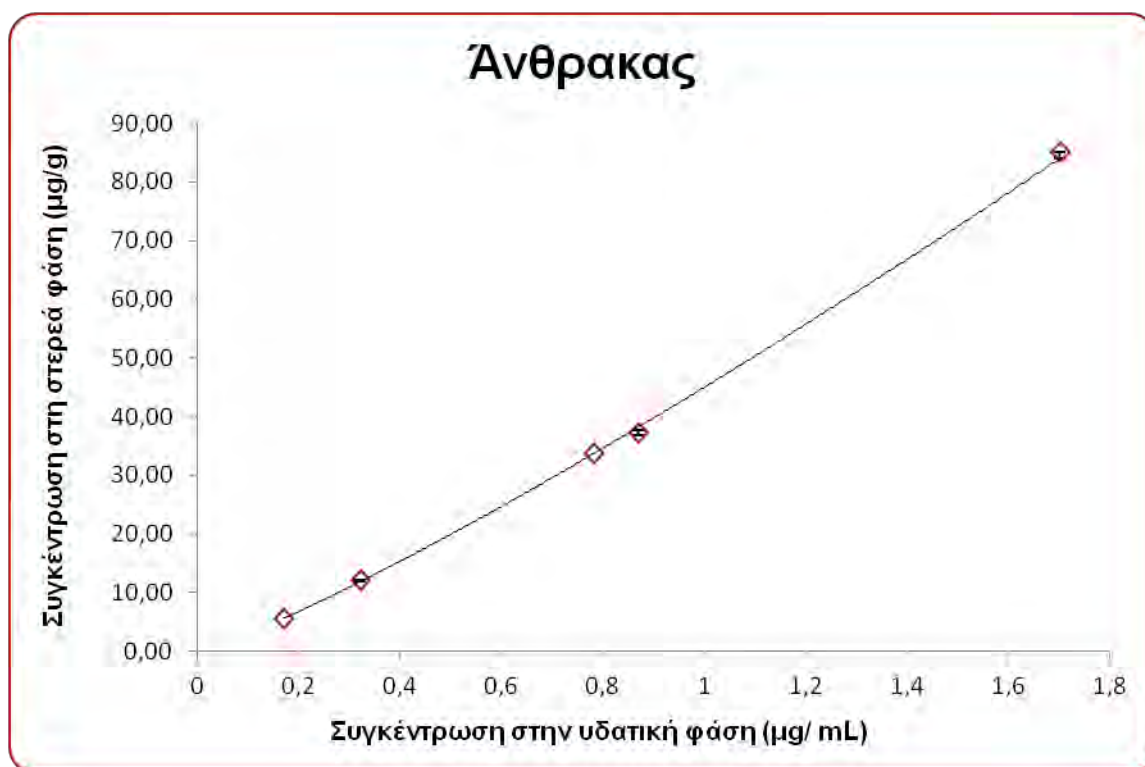
Η προσρόφηση του linuron στο υπόστρωμα που περιείχε άνθρακα ήταν ισχυρή καθώς οι συντελεστές  $K_{f(ads)}$  και  $K_{d(des)}$  καταγράφηκαν 41,31 και 61,67 αντίστοιχα. Επιπροσθέτως, η ποσοστιαία προσρόφηση υπολογίστηκε 90,5 % και η εκρόφηση μόνο 7,0% επί της προσροφηθείσας ποσότητας, υποδεικνύοντας ισχυρότερη προσρόφηση και ασθενέστερη εκρόφηση συγκριτικά με το υπόστρωμα του εδάφους. Όσον αφορά την ισόθερμη καμπύλη προσρόφησης, η κλίση της βρέθηκε ελαφρώς μεγαλύτερη από το 1.



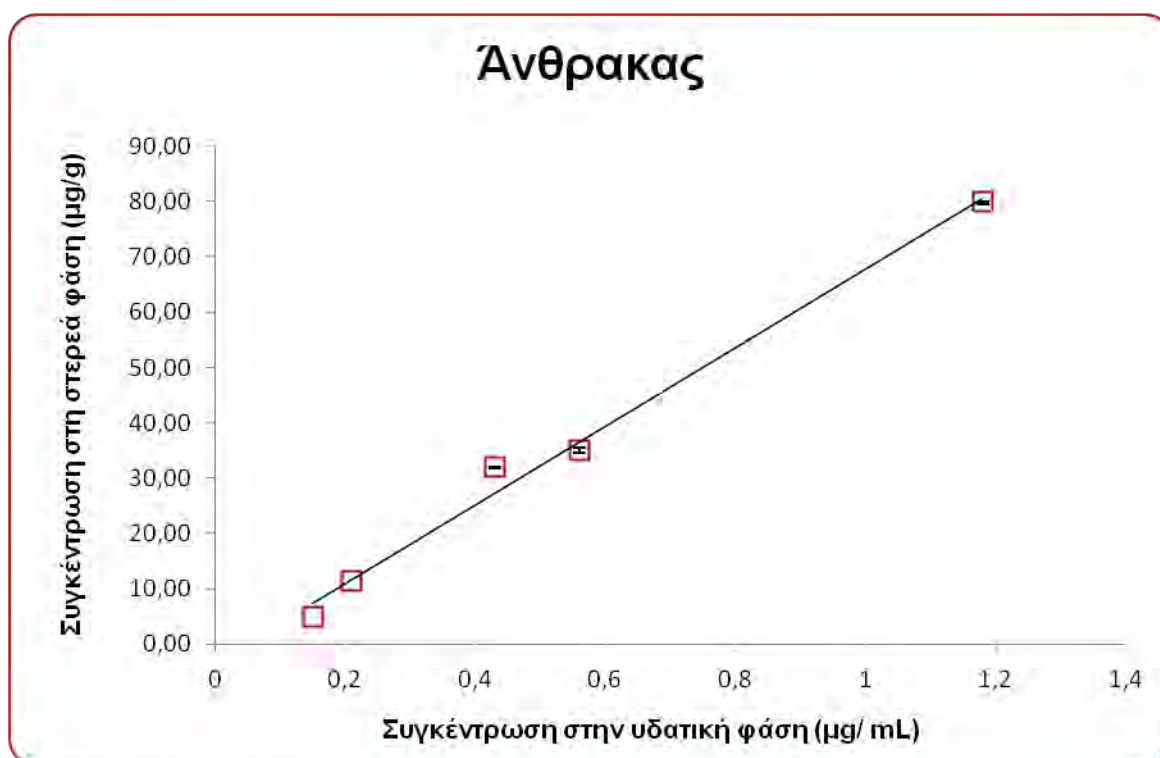
**Γράφημα 3.** Ισόθερμη προσρόφησης του linuron στο έδαφος.



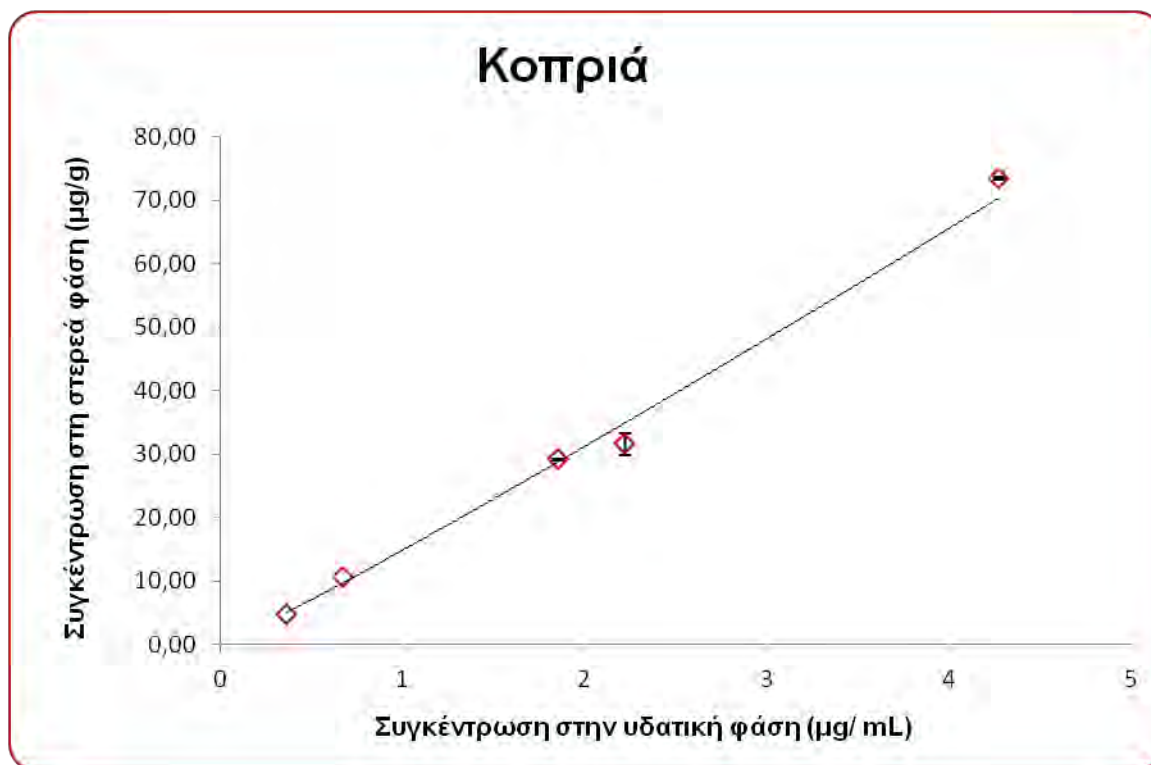
**Γράφημα 4.** Ισόθερμη εκρόφησης του linuron στο έδαφος (Γραμμική προσέγγιση).



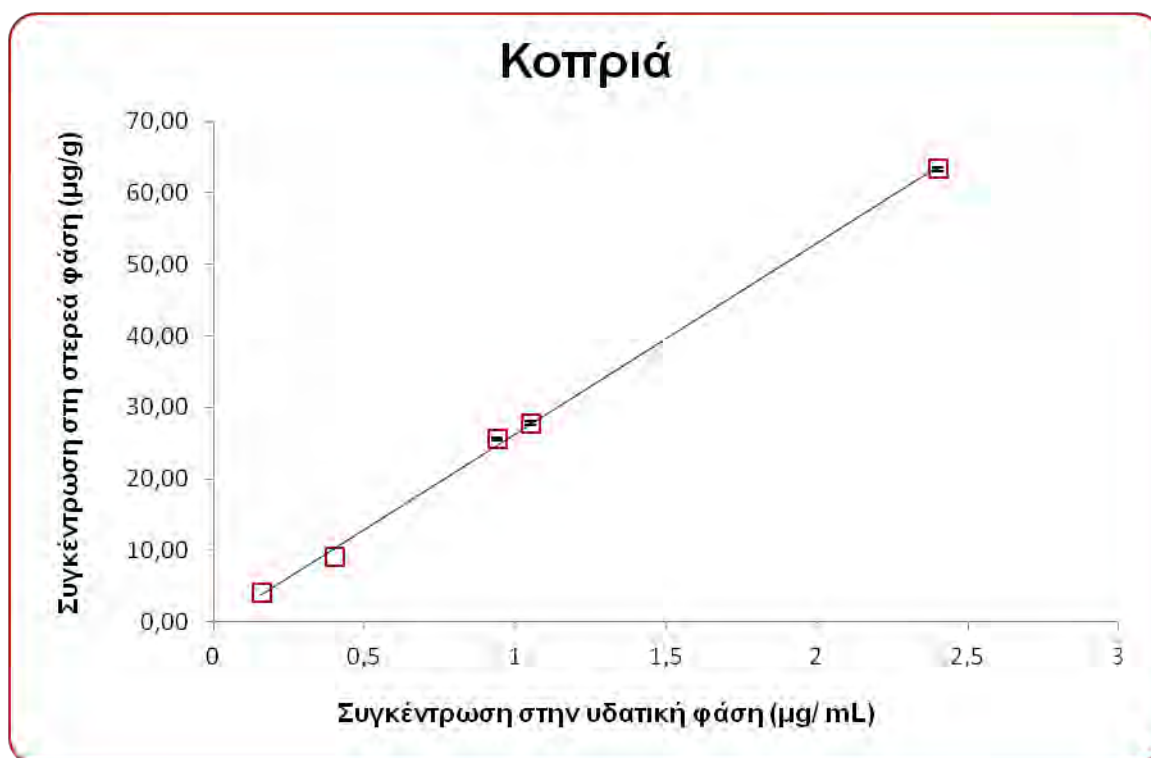
**Γράφημα 5.** Ισόθερμη προσρόφησης του linuron στο εδαφικό μίγμα που περιείχε άνθρακα σε ποσοστό 10% (w/w).



**Γράφημα 6.** Ισόθερμη εκρόφησης του linuron στο εδαφικό μίγμα που περιείχε άνθρακα σε ποσοστό 10% (w/w) (Γραμμική προσέγγιση).



**Γράφημα 7.** Ισόθερμη προσρόφησης του linuron στο εδαφικό μίγμα που περιείχε κοπριά σε ποσοστό 10% (w/w).



**Γράφημα 8.** Ισόθερμη εκρόφησης του linuron στο εδαφικό μίγμα που περιείχε κοπριά σε ποσοστό 10% (w/w) (Γραμμική προσέγγιση).

### 3.3.1.3. Κοπριά

Ύστερα από τη χάραξη των ισόθερμων καμπυλών προσρόφησης και εκρόφησης, με τη βοήθεια του γραμμικού μοντέλου και του μοντέλου Freundlich, παρατηρήθηκε ότι υπάρχει καλή προσαρμογή σε όλες τις περιπτώσεις. Όμως, το μοντέλο Freundlich έδωσε το καλύτερο αποτέλεσμα ως προς τη διεργασία της προσρόφησης και το γραμμικό μοντέλο ως προς την εκρόφηση, οι ισόθερμες των οποίων παρουσιάζονται στα Γραφήματα 7 και 8.

Το ποσοστό της φυτοπροστατευτικής ουσίας που συγκρατήθηκε στα κολλοειδή του εδάφους που είχε προστεθεί κοπριά, υπολογίστηκε 78% και 13% το ποσοστό της προσροφηθείσας ποσότητας που επέστρεψε στην υδατική φάση της μεταχείρισης που περιείχε κοπριά (Πίνακες 12 και 13). Επιπλέον, οι συντελεστές  $K_{f(ads)}$  και  $K_{d(des)}$  βρέθηκαν ελαφρώς μεγαλύτεροι από το έδαφος (14,87 και 29,18 αντίστοιχα). Με την προσθήκη της κοπριάς στο έδαφος, αυξήθηκε η συνολική περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα και αυτό είχε ως συνέπεια την αύξηση του βαθμού προσρόφησης της ουσίας. Ωστόσο, τα αποτελέσματα δεν επηρεάστηκαν σε μεγάλο βαθμό καθώς η κοπριά περιείχε μεγάλο ποσοστό υγρασίας. Συγκρίνοντας τους συντελεστές  $K_{oc}$ , οι οποίοι αφαιρούν τη συνεισφορά του οργανικού άνθρακα, η τιμή του συντελεστή στο έδαφος ήταν υψηλότερη από αυτήν του υποστρώματος που περιείχε κοπριά.

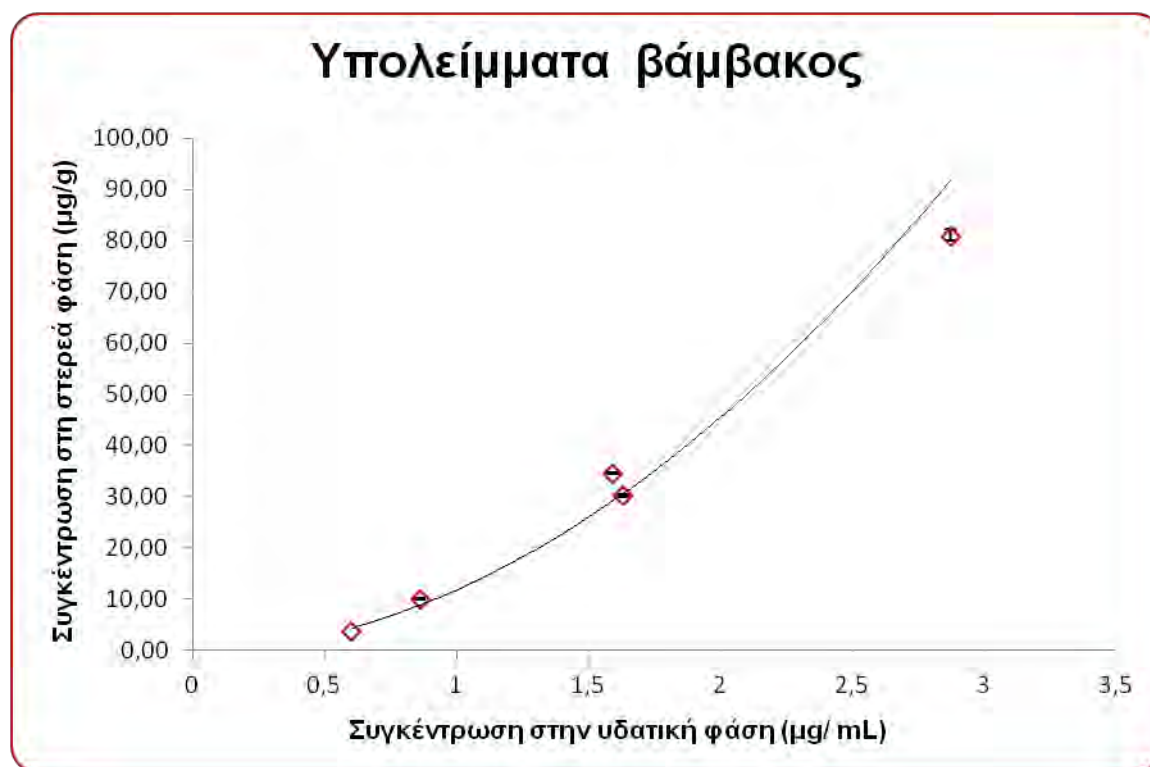
### 3.3.1.4. Υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος (φύλλα και στελέχη)

Για το υπόστρωμα που περιείχε υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος, ο συντελεστής παλινδρόμησης, για τη διεργασία της προσρόφησης, ήταν ελαφρώς μεγαλύτερος στο γραμμικό μοντέλο (Πίνακας 12). Ωστόσο επιλέχθηκε το μοντέλο Freundlich, το οποίο παρουσίασε καλή εφαρμογή, έτσι ώστε να αξιολογηθούν όλα τα υποστρώματα με τον ίδιο τρόπο. Για την εκρόφηση, χρησιμοποιήθηκε το γραμμικό μοντέλο λόγω μεγαλύτερου συντελεστή παλινδρόμησης.

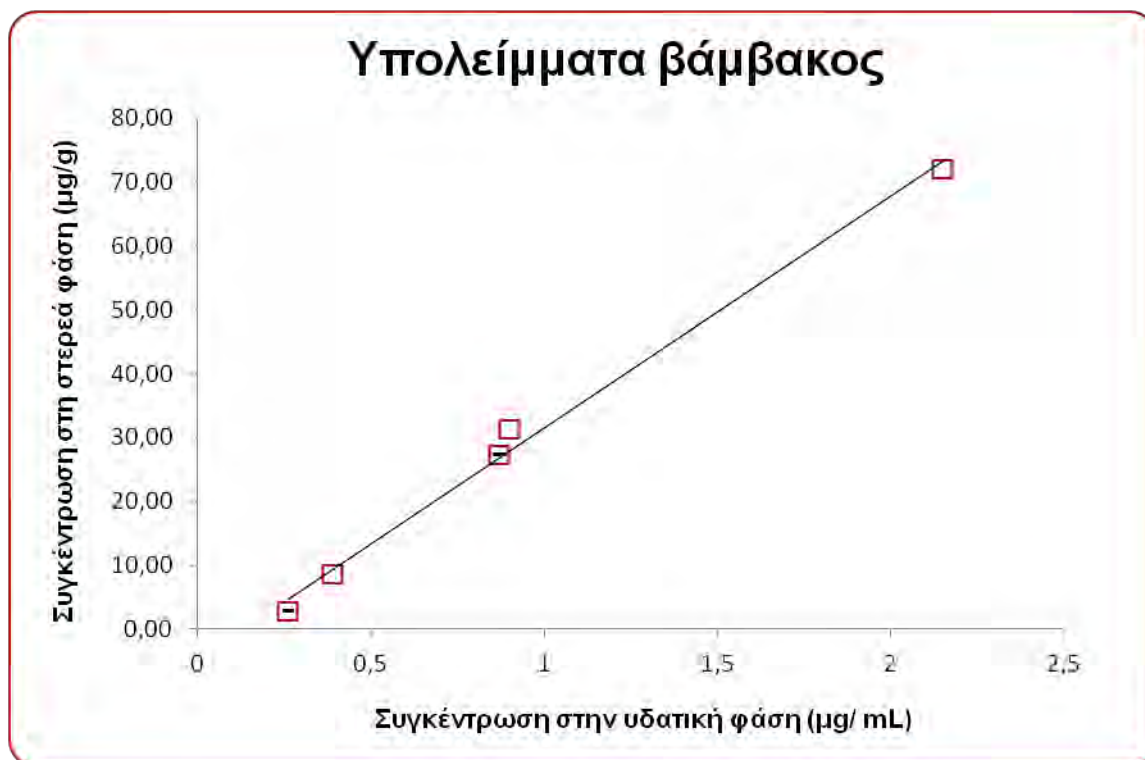
Οι ισόθερμες καμπύλες παρουσιάζονται στα Γραφήματα 9 και 10. Με τη μαθηματική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, ο συντελεστής  $K_{f(ads)}$  (11,87)

βρέθηκε στο ίδιο επίπεδο με τον συντελεστή στο έδαφος, ενώ η ποσοστιαία προσρόφηση ήταν ελαφρώς μεγαλύτερη. Επιπλέον, και στη διεργασία της εκρόφησης, τα αποτελέσματα ήταν όμοια με τα αποτελέσματα του εδάφους. Εν τούτοις, στην υψηλότερη συγκέντρωση της δοκιμής ισορροπίας, παρατηρήθηκε ισχυρότερη ρόφηση του linuron στο υπόστρωμα. Αυτό δικαιολογείται από το δείκτη  $1/n$ , στην ισόθερμη καμπύλη προσρόφησης, ο οποίος υπολογίστηκε 2 και κατατάσσει την καμπύλη στην κατηγορία S type.

Η προσθήκη του υλικού, το οποίο περιέχει οργανικό άνθρακα σε ποσοστό 40%, δύναται να αυξήσει τη ρόφηση της ουσίας. Αξιολογώντας τους συντελεστές  $K_{d(ads)}$ , η ρόφηση στο υπόστρωμα που περιείχε υπολείμματα βάμβακος εκτιμήθηκε ως ισχυρότερη συγκριτικά με το έδαφος. Επιπλέον, αφαιρώντας τη συνεισφορά της οργανικής ουσίας, ο συντελεστής προσρόφησης ( $K_{oc}$ ) στο έδαφος προέκυψε μεγαλύτερος συγκριτικά με το υπόστρωμα που περιείχε το οργανικό υλικό.



**Γράφημα 9.** Ισόθερμη προσρόφησης του linuron στο εδαφικό μίγμα που περιείχε υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος σε ποσοστό 10% (w/w).



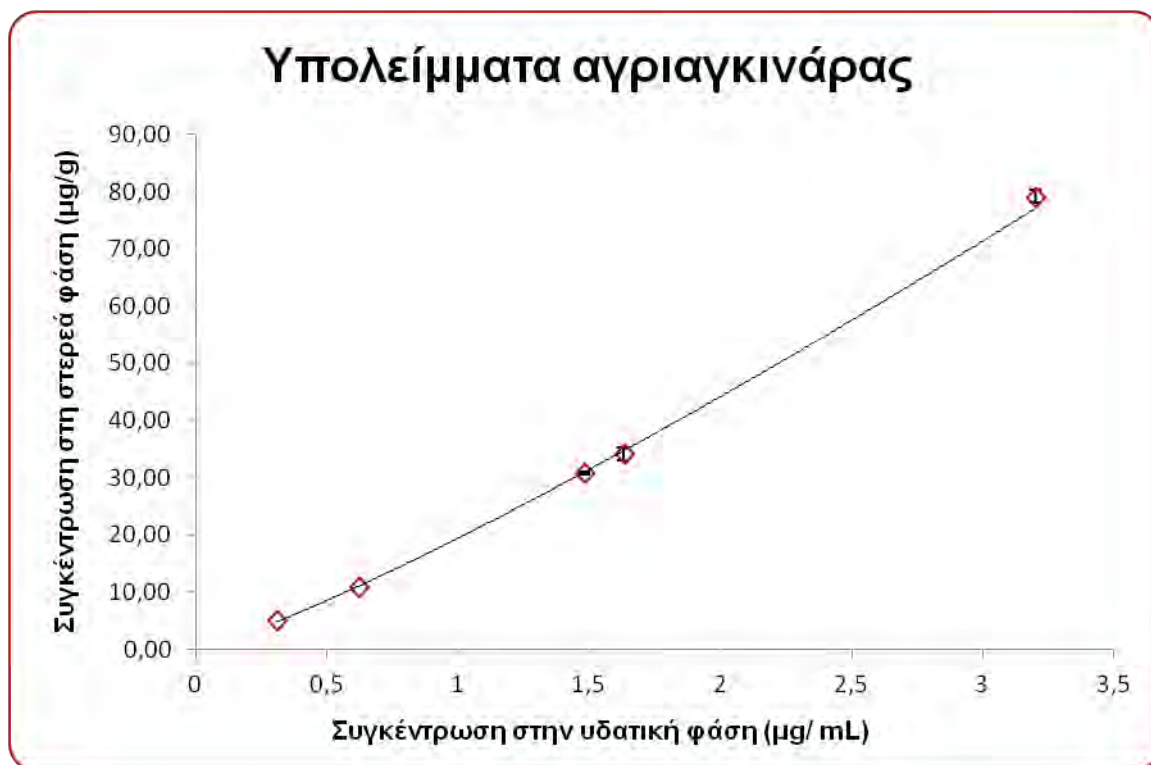
**Γράφημα 10.** Ισόθερμη εκρόφησης του linuron στο εδαφικό μίγμα που περιείχε υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος σε ποσοστό 10% (w/w) (Γραμμική προσέγγιση).

#### 3.3.1.5. Υπολείμματα σπόρων αγριαγκινάρας (πίτα σπόρου μετά από έκθλιψη)

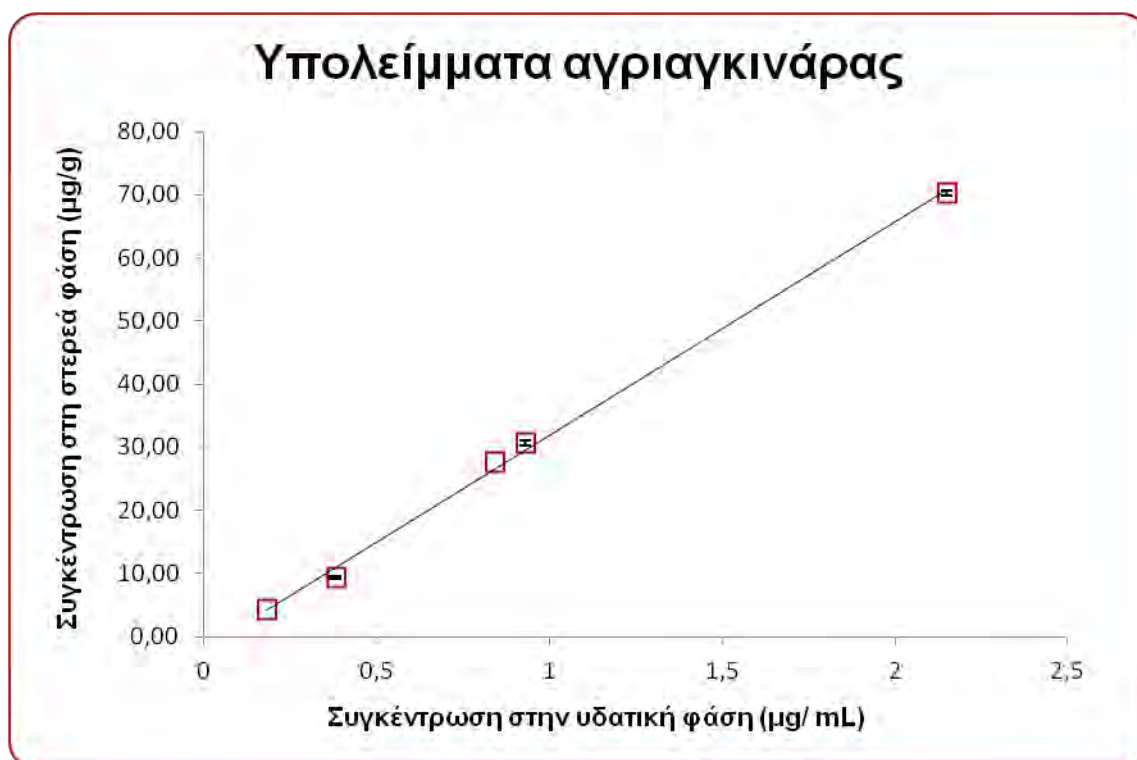
Ομοίως με πριν, λόγω καλής προσαρμογής, κρίθηκαν καταλληλότερα το μοντέλο Freundlich και το γραμμικό μοντέλο για να απεικονίσουν τη διεργασία της προσρόφησης και της εκρόφησης αντίστοιχα. Οι ισόθερμες καμπύλες απεικονίζονται στα Γραφήματα 11 και 12, ενώ οι συντελεστές παλινδρόμησης παρουσιάζονται στους Πίνακες 12 και 13.

Το linuron, στη μεταχείριση που είχαν προστεθεί υπολείμματα σπόρων αγριαγκινάρας, προσροφήθηκε σε ποσοστό 82% και εκροφήθηκε το 12% της προσροφημένης ουσίας. Ακόμη, οι συντελεστές  $K_{f(ads)}$  και  $K_{d(des)}$  υπολογίστηκαν 20 και 32 αντίστοιχα. Οι παραπάνω τιμές, συγκρινόμενες με τα αντίστοιχα αποτελέσματα στο έδαφος, υποδηλώνουν ισχυρότερη προσρόφηση που αποδίδεται στην υψηλή περιεκτικότητα των υπολειμμάτων της αγριαγκινάρας σε οργανικό άνθρακα (48%).

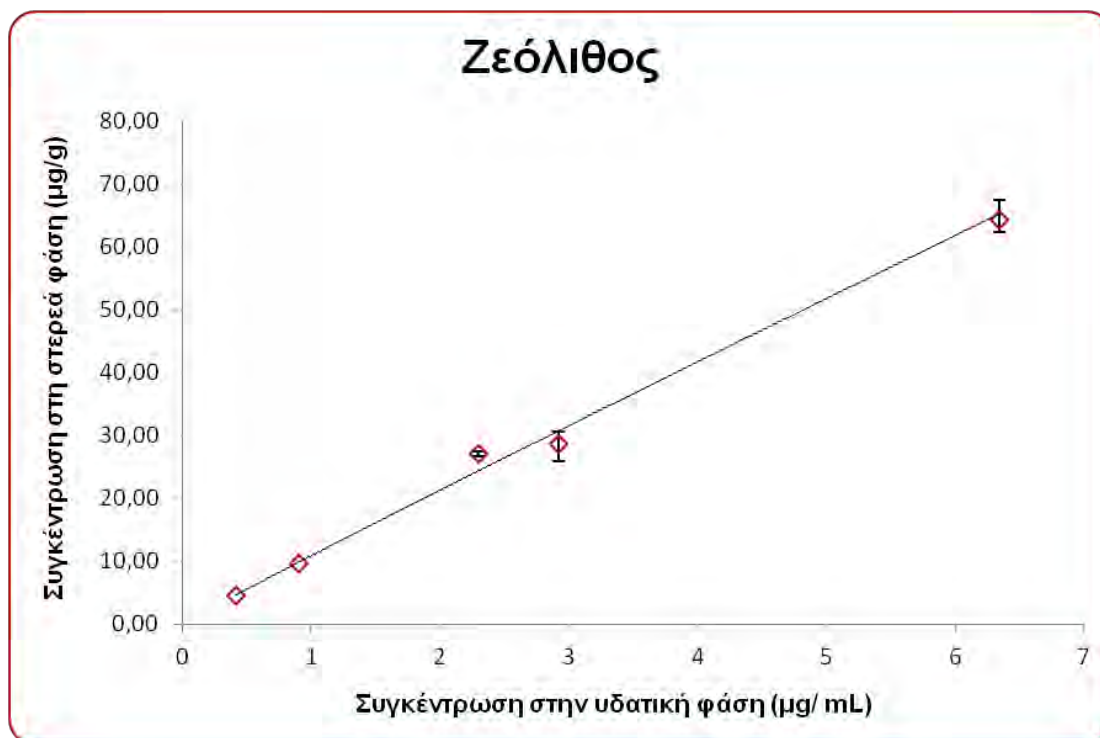




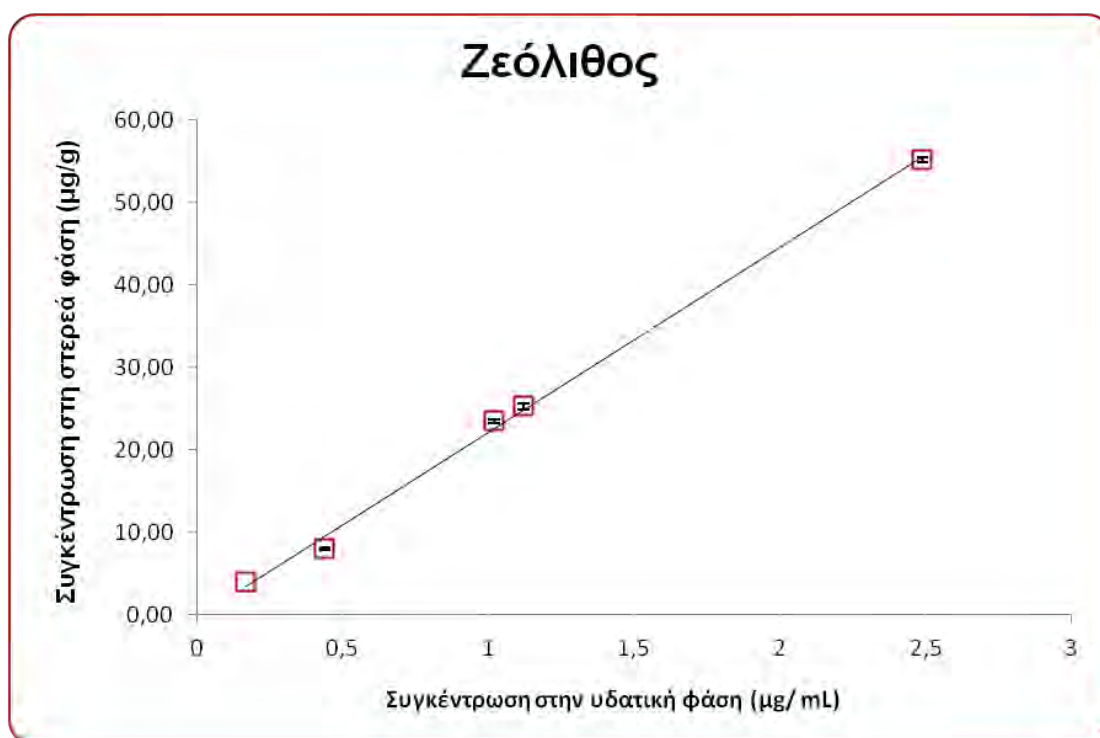
**Γράφημα 11.** Ισόθερμη προσρόφησης του linuron στο εδαφικό μίγμα που περιείχε υπολείμματα σπόρων αγριαγκινάρας σε ποσοστό 10% (w/w).



**Γράφημα 12.** Ισόθερμη εκρόφησης του linuron στο εδαφικό μίγμα που περιείχε υπολείμματα σπόρων αγριαγκινάρας σε ποσοστό 10% (w/w) (Γραμμική προσέγγιση).



**Γράφημα 13.** Ισόθερμη προσρόφησης του linuron στο εδαφικό μίγμα που περιείχε ζεόλιθο σε ποσοστό 10% (w/w).



**Γράφημα 14.** Ισόθερμη εκρόφησης του linuron στο εδαφικό μίγμα που ζεόλιθο σε ποσοστό 10% (w/w) (Γραμμική προσέγγιση).

### 3.3.1.6. Ζεόλιθος

Τόσο το γραμμικό μοντέλο, όσο και το μοντέλο Freundlich, παρουσίασαν ισχυρή εφαρμογή στα αποτελέσματα, εμφανίζοντας συντελεστή παλινδρόμησης της τάξης του 0,99. Η επιλογή του μοντέλου πραγματοποιήθηκε με βάση τους συντελεστές της συγκεκριμένης μεταχείρισης, αλλά και των υπολοίπων. Ως εκ τούτου, επιλέχθηκε το μοντέλο Freundlich για την ισόθερμη προσρόφησης και το γραμμικό μοντέλο για την ισόθερμη εκρόφησης οι οποίες παρουσιάζονται στα Γραφήματα 13 και 14.

Το εδαφικό μίγμα που περιείχε ζεόλιθο παρουσίασε ελαφρώς ασθενέστερη ρόφηση συγκριτικά με το έδαφος, καθώς εμφάνισε προσρόφηση σε ποσοστό 71% και εκρόφηση 14%. Επιπλέον, οι συντελεστές  $K_{f(ads)}$  (10,88) και  $K_{d(des)}$  (26,56) που υπολογίστηκαν, ήταν λίγο μικρότεροι από τους αντίστοιχους συντελεστές στο έδαφος (Πίνακες 12 και 13).

**Πίνακας 12.** Χαρακτηριστικά των καμπυλών προσρόφησης του linuron, στο έδαφος και στα εδαφικά μίγματα.

Linuron – Προσρόφηση						
Υπόστρωμα	A%	Εξίσωση	R <sup>2</sup>	$K_{d(ads)}/K_{f(ads)}$	1/ n	K <sub>oc</sub>
Έδαφος	73,1%	$y = 11,875x - 0,9958$	0,996	11,51	1,00	362
		$y = 11,614x^{0,9786}$	0,997	11,61	0,99	
Άνθρακας	90,5%	$y = 51,969x - 5,1999$	0,996	41,31	1,00	
		$y = 45,024x^{1,173}$	0,999	45,02	1,17	
Κοπριά	78,0%	$y = 17,317x - 2,5469$	0,991	15,25	1,00	285
		$y = 14,874x^{1,0707}$	0,995	14,87	1,07	
Υπολείμματα βάμβακος	77,7%	$y = 34,069x - 19,555$	0,987	17,28	1,00	161
		$y = 11,873x^{1,9392}$	0,985	11,87	1,94	
Υπολείμματα αγριαγκινάρας	82,4%	$y = 25,732x - 5,3348$	0,994	20,00	1,00	161
		$y = 19,493x^{1,1816}$	0,999	19,49	1,18	
Ζεόλιθος	71,5%	$y = 10,036x + 1,0716$	0,995	10,72	1,00	
		$y = 10,879x^{0,97}$	0,996	10,88	0,97	

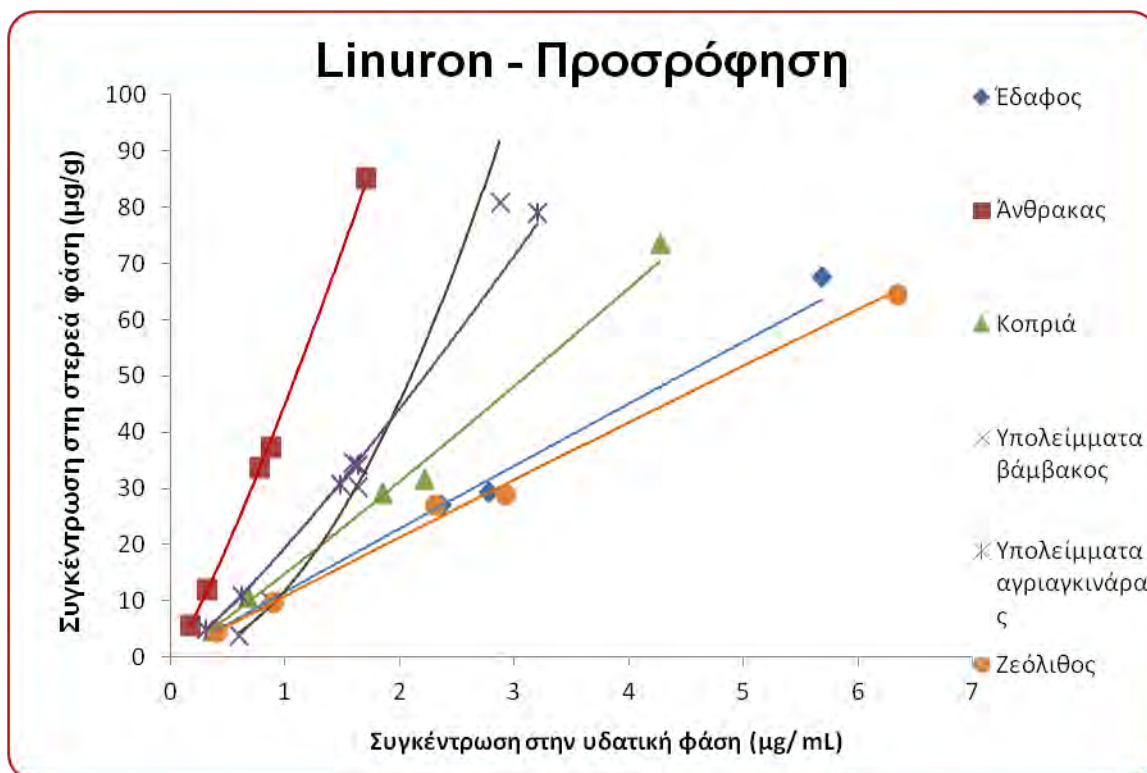
**Πίνακας 13.** Χαρακτηριστικά των καμπυλών εκρόφησης του linuron, στο έδαφος και στα εδαφικά μίγματα.

Linuron – Εκρόφηση					
Υπόστρωμα	D%	Εξίσωση	R <sup>2</sup>	K <sub>d(des)</sub> / K <sub>f(des)</sub>	1/ n
Έδαφος	13,5%	$y = 23,631x - 1,4999$	0,971	27,83	1,00
		$y = 21,632x^{0,9326}$	0,968	21,63	0,93
Άνθρακας	7,0%	$y = 71,204x - 3,4061$	0,991	61,67	1,00
		$y = 74,788x^{1,3041}$	0,965	74,79	1,30
Κοπριά	12,9%	$y = 26,712x - 0,4246$	0,999	29,18	1,00
		$y = 25,995x^{1,0265}$	0,996	25,30	1,02
Υπολείμματα βάμβακος	13,3%	$y = 36,272x - 4,6941$	0,994	30,03	1,00
		$y = 29,351x^{1,494}$	0,958	29,35	1,49
Υπολείμματα αγριαγκινάρας	11,8%	$y = 33,752x - 1,8472$	0,998	31,88	1,00
		$y = 31,091x^{1,155}$	0,995	31,09	1,16
Ζεόλιθος	14,0%	$y = 22,42x - 0,3384$	0,998	26,56	1,00
		$y = 21,82x^{1,0104}$	0,990	21,82	1,01

### 3.3.1.7. Σύγκριση εδάφους και εδαφικών μιγμάτων

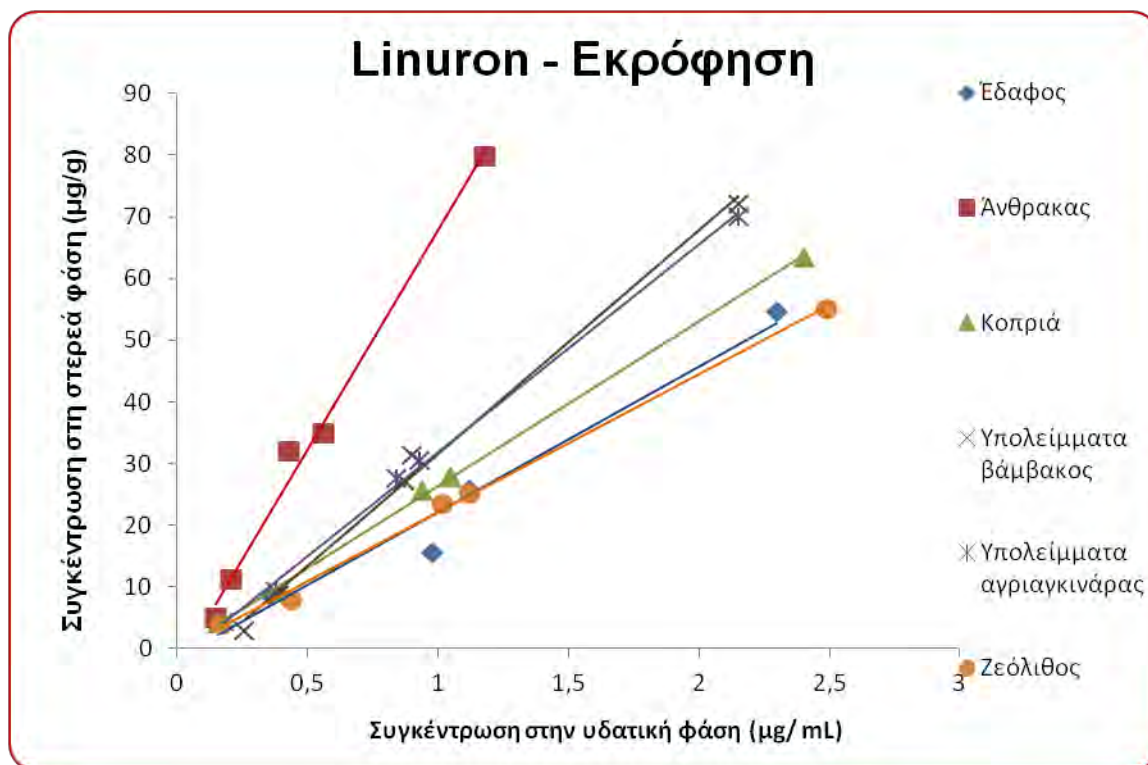
Στο Γράφημα 15, παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης Freundlich και των έξι μεταχειρίσεων στις οποίες πραγματοποιήθηκε η δοκιμή προσρόφησης για το linuron. Η ασθενέστερη προσρόφηση παρατηρήθηκε στο υπόστρωμα που περιείχε ζεόλιθο και ακολούθησε το έδαφος ( $K_{f(ads)}$  11,61), ενώ παρατηρήθηκε ισχυρή προσρόφηση στο υπόστρωμα που περιείχε άνθρακα ( $K_{f(ads)}$  45,02). Η ποσοστιαία προσρόφηση κυμαίνονταν από 71% έως 91%. Γενικά, η προσθήκη των οργανικών υλικών, οδήγησε σε αύξηση του ποσοστού του οργανικού άνθρακα, με αποτέλεσμα την ενίσχυση της προσρόφησης του linuron στα κολλοειδή του εδάφους. Το γεγονός αυτό τονίζει τη σημαντική συνεισφορά του οργανικού άνθρακα στις παραμέτρους προσρόφησης του ζιζανιοκτόνου. Ωστόσο, με την αύξηση της περιεκτικότητας σε οργανικό άνθρακα παρατηρήθηκε μείωση στις τιμές των συντελεστών  $K_{oc}$ . Τέλος, παρατηρήθηκε ότι ο δείκτης 1/n σε όλες τις περιπτώσεις ήταν κοντά

στη μονάδα, με εξαίρεση το εδαφικό μίγμα που περιείχε υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος όπου καταγράφηκε 2 και η καμπύλη ταξινομήθηκε ως S type.



**Γράφημα 15.** Ισόθερμες προσρόφησης του linuron στο έδαφος και στα εδαφικά μίγματα.

Στο Γράφημα 16, παρουσιάζονται οι γραμμικές ισόθερμες εκρόφησης του linuron στο έδαφος και στα εδαφικά μίγματα. Οι ισόθερμες εκρόφησης συμφωνούν με τις ισόθερμες προσρόφησης, καθώς το υπόστρωμα που περιείχε ζεόλιθο βρέθηκε στο ίδιο επίπεδο με το έδαφος και συγκράτησαν τη μικρότερη ποσότητα της προσροφημένης ουσίας, ενώ τα μέγιστα αποτελέσματα καταγράφηκαν στο εδαφικό μίγμα που περιείχε άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, οι συντελεστές  $K_{d(des)}$  κυμαίνονται από 27 έως 62.



**Γράφημα 16.** Ισόθερμες εκρόφησης του linuron στο έδαφος και στα εδαφικά μίγματα (Γραμμική προσέγγιση).

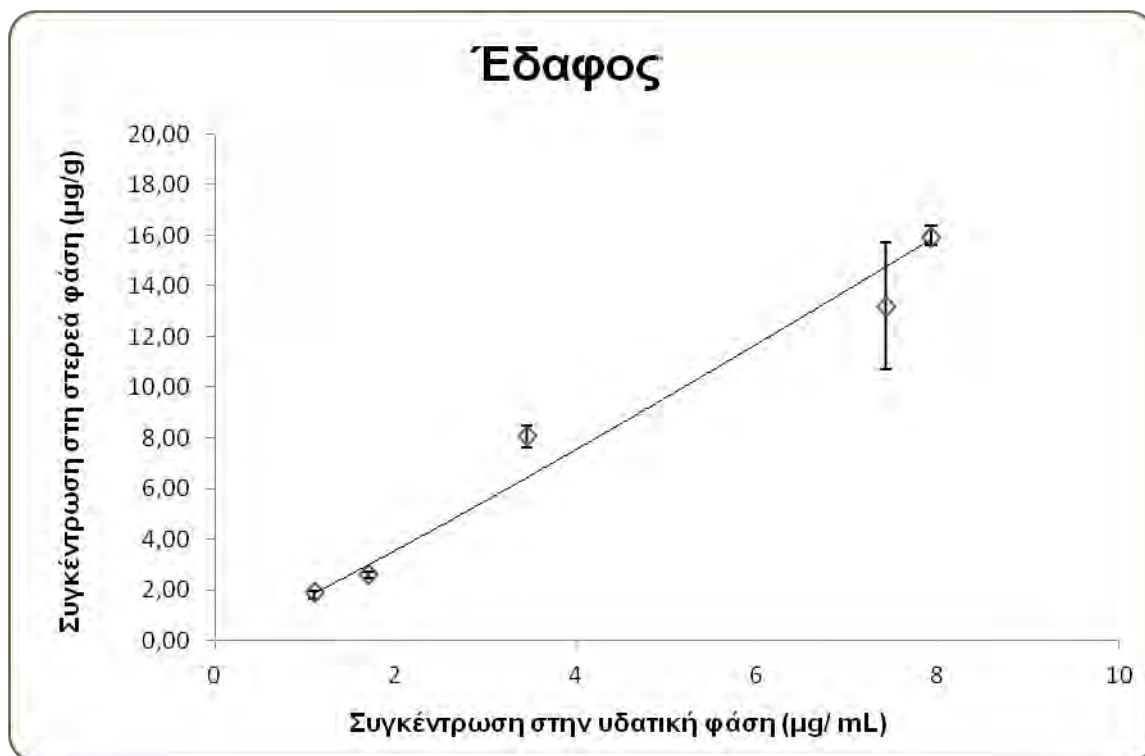
### 3.3.2. Fosthiazate

#### 3.3.2.1. Έδαφος

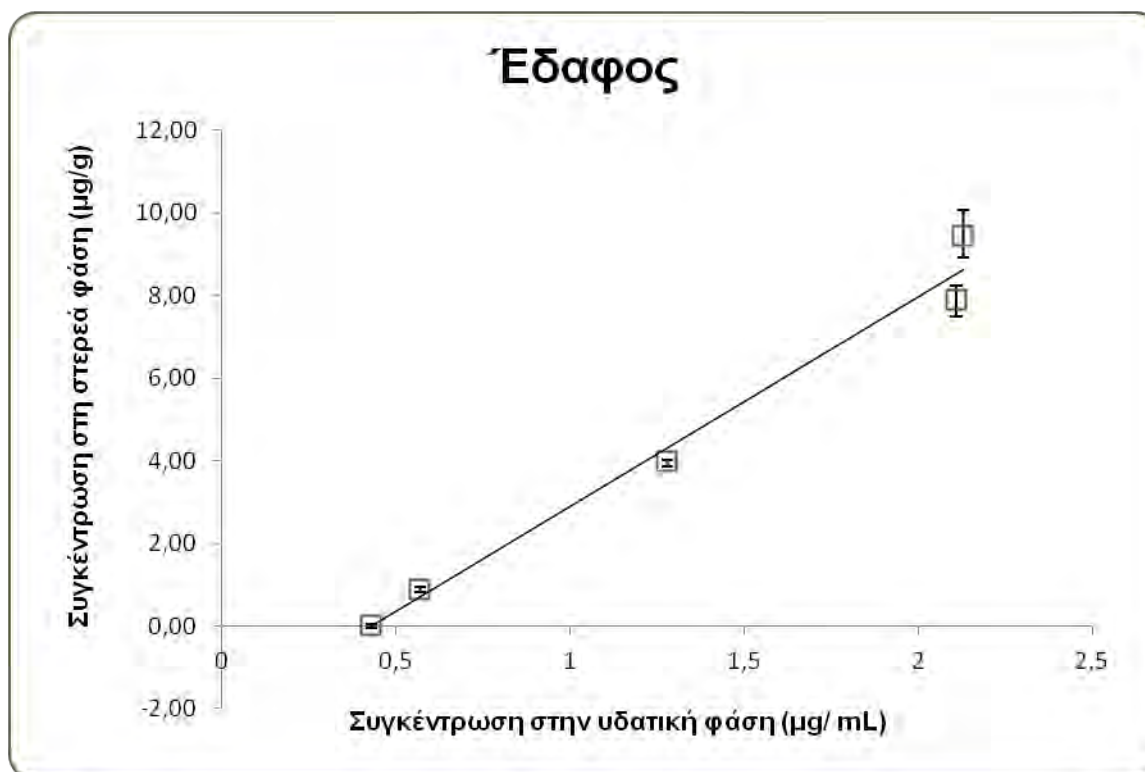
Όσον αφορά τις ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης, οι συντελεστές παλινδρόμησης βρέθηκαν υψηλοί στο γραμμικό μοντέλο και στο μοντέλο Freundlich, ωστόσο επιλέχθηκε το μοντέλο Freundlich. Αντιθέτως, οι ισόθερμες εκρόφησης παρουσίασαν καλή προσαρμογή μόνο στην περίπτωση του γραμμικού μοντέλου (Γραφήματα 17 και 18).

Η προσρόφηση του fosthiazate στο έδαφος ήταν ασθενής καθώς ο συντελεστής  $K_{f(ads)}$  καταγράφηκε 1,68 και η ποσοστιαία προσρόφηση ήταν 30%. Επιπλέον, παρατηρήθηκε έντονη τάση για επαναδιάλυση της προσροφημένης ουσίας καθώς η ποσοστιαία εκρόφηση βρέθηκε 60% (Πίνακες 14 και 15). Μετά τη μαθηματική επεξεργασία των αποτελεσμάτων, προέκυψε ότι στη χαμηλότερη συγκέντρωση της δοκιμής εκρόφησης, αποδεσμεύτηκε ολόκληρη η προσροφηθείσα ποσότητα (Γράφημα 18).





**Γράφημα 17.** Ισόθερμη προσρόφησης του fosthiazate στο έδαφος.

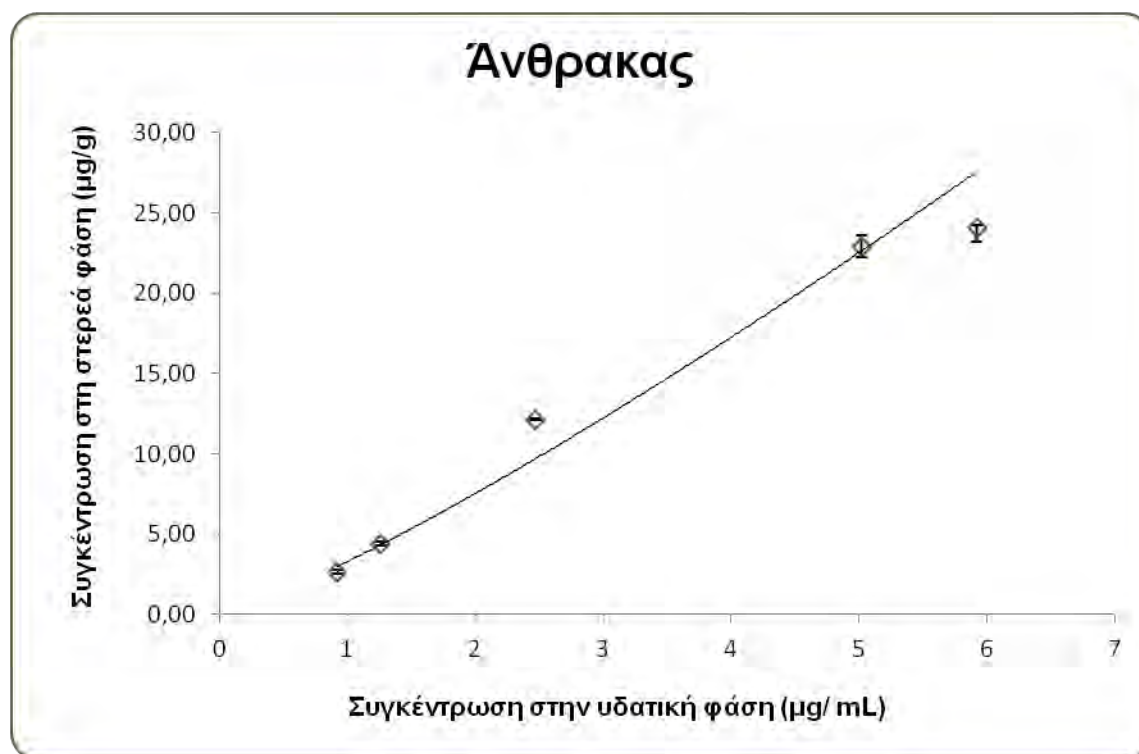


**Γράφημα 18.** Ισόθερμη εκρόφησης του fosthiazate στο έδαφος (Γραμμική προσέγγιση).

### 3.3.2.2. Άνθρακας

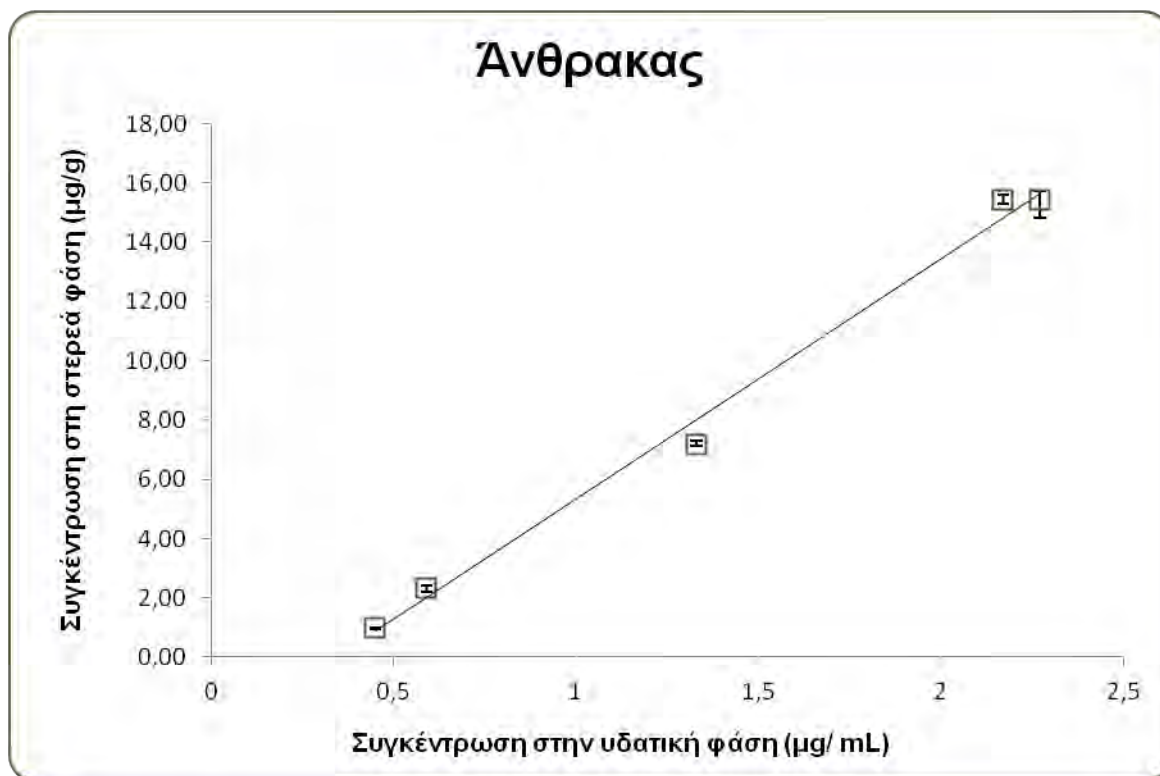
Και τα δύο μοντέλα εμφάνισαν καλή προσαρμογή τόσο στη διεργασία της προσρόφησης όσο και της εκρόφησης. Όμως, οι υψηλότεροι συντελεστές παλινδρόμησης σημειώθηκαν στο μοντέλο του Freundlich για την προσρόφηση και στο γραμμικό μοντέλο για την εκρόφηση.

Οι ισόθερμες καμπύλες παρουσιάζονται στα Γραφήματα 19 και 20. Η προσρόφηση του fosthiazate ήταν ισχυρότερη στο εδαφικό μίγμα που περιείχε άνθρακα καθώς η ποσοστιαία προσρόφηση υπολογίστηκε 48%, και η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας που αποδεσμεύθηκε αντιστοιχούσε στο 44% (Πίνακες 14 και 15). Ακόμη, στο Γράφημα 14 παρατηρήθηκε ότι στη μικρότερη συγκέντρωση της δοκιμής εκρόφησης, δεν αποδεσμεύτηκε ολόκληρη η ποσότητα της προσροφηθείσας ουσίας. Επιπλέον, οι συντελεστές  $K_{f(ads)}$  και  $K_{f(des)}$  ήταν υψηλότεροι από τους αντίστοιχους συντελεστές στο έδαφος.

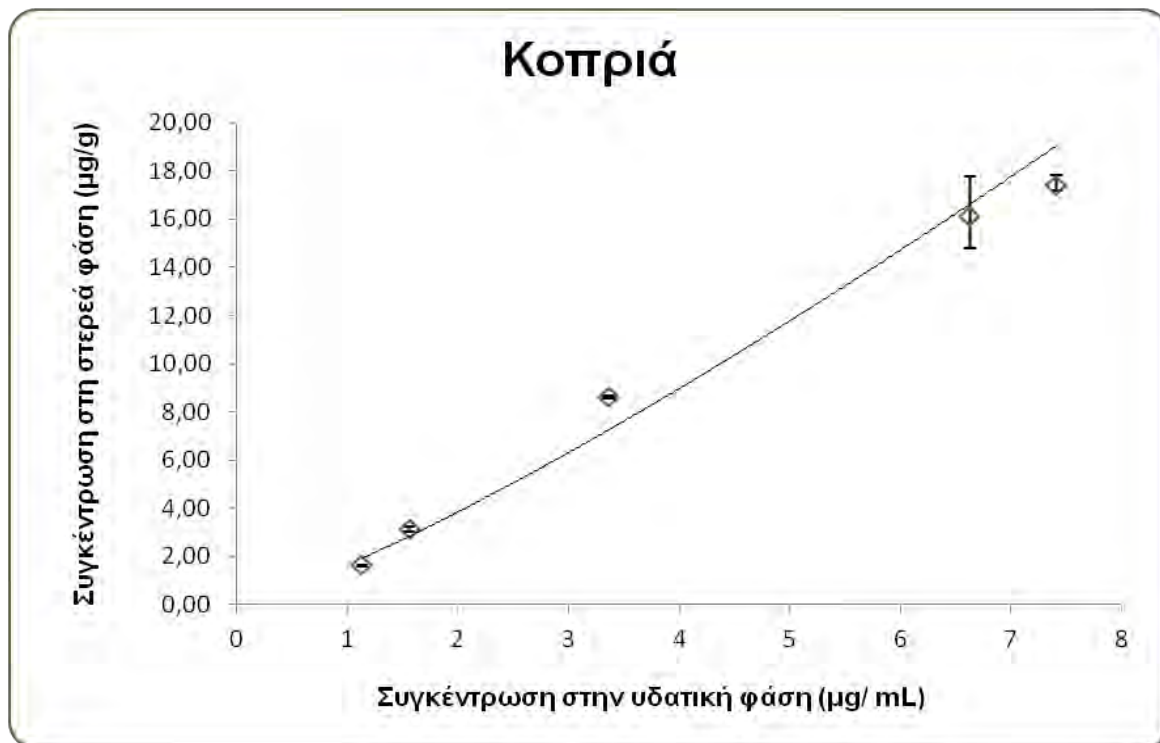


**Γράφημα 19.** Ισόθερμη προσρόφησης του fosthiazate στο εδαφικό μίγμα που περιείχε άνθρακα σε ποσοστό 10% (w/w).





**Γράφημα 20.** Ισόθερμη εκρόφησης του fosthiazate στο εδαφικό μίγμα που περιείχε άνθρακα σε ποσοστό 10% (w/w) (Γραμμική προσέγγιση).

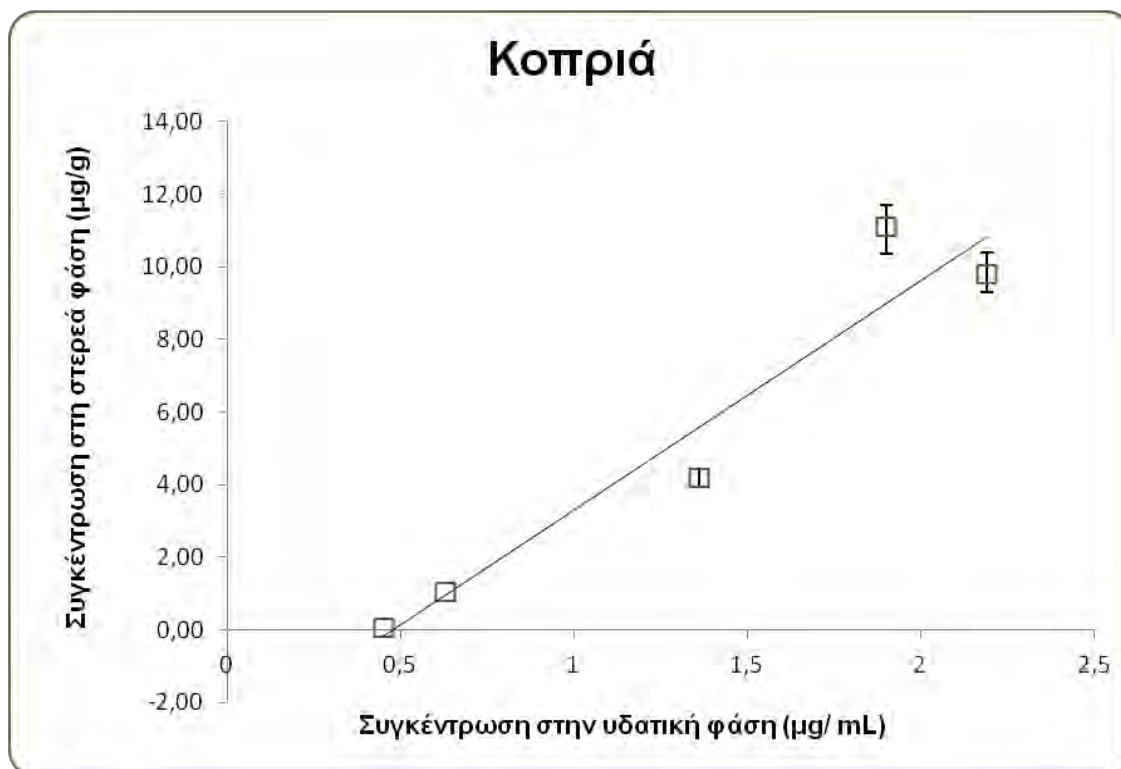


**Γράφημα 21.** Ισόθερμη προσρόφησης του fosthiazate στο εδαφικό μίγμα που περιείχε κοπριά σε ποσοστό 10% (w/w).

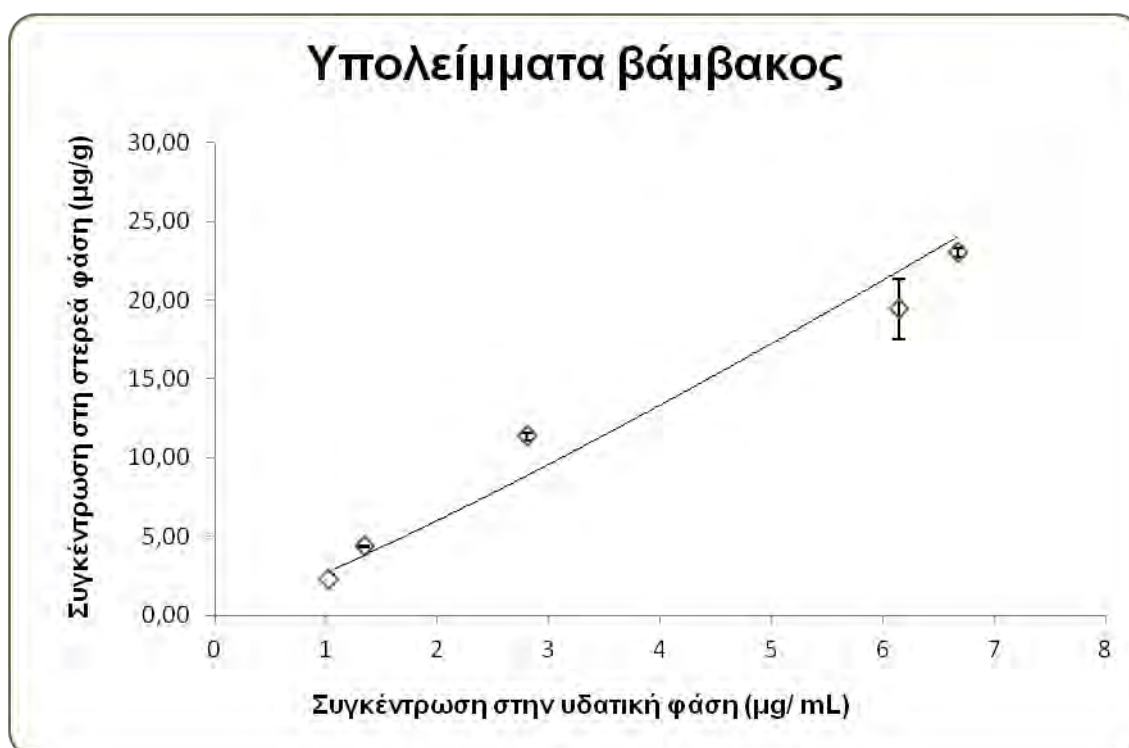
### 3.3.2.3. Κοπριά

Στο υπόστρωμα που περιείχε κοπριά, παρατηρήθηκε καλύτερη προσαρμογή του γραμμικού μοντέλου ως προς τη διεργασία της προσρόφησης. Ωστόσο, επιλέχθηκε το μοντέλο Freundlich, όπως και στα υπόλοιπα υποστρώματα, καθώς ο συντελεστής παλινδρόμησης ήταν σε υψηλό επίπεδο (Πίνακας 14). Όσον αφορά την εκρόφηση, η εφαρμογή των μοντέλων δεν ήταν τόσο ισχυρή όσο στις υπόλοιπες περιπτώσεις, παρ' όλα αυτά οι τιμές του συντελεστή βρέθηκαν σε αποδεκτά επίπεδα, και επιλέχθηκε το γραμμικό μοντέλο καθώς παρουσίασε καλύτερη συσχέτιση.

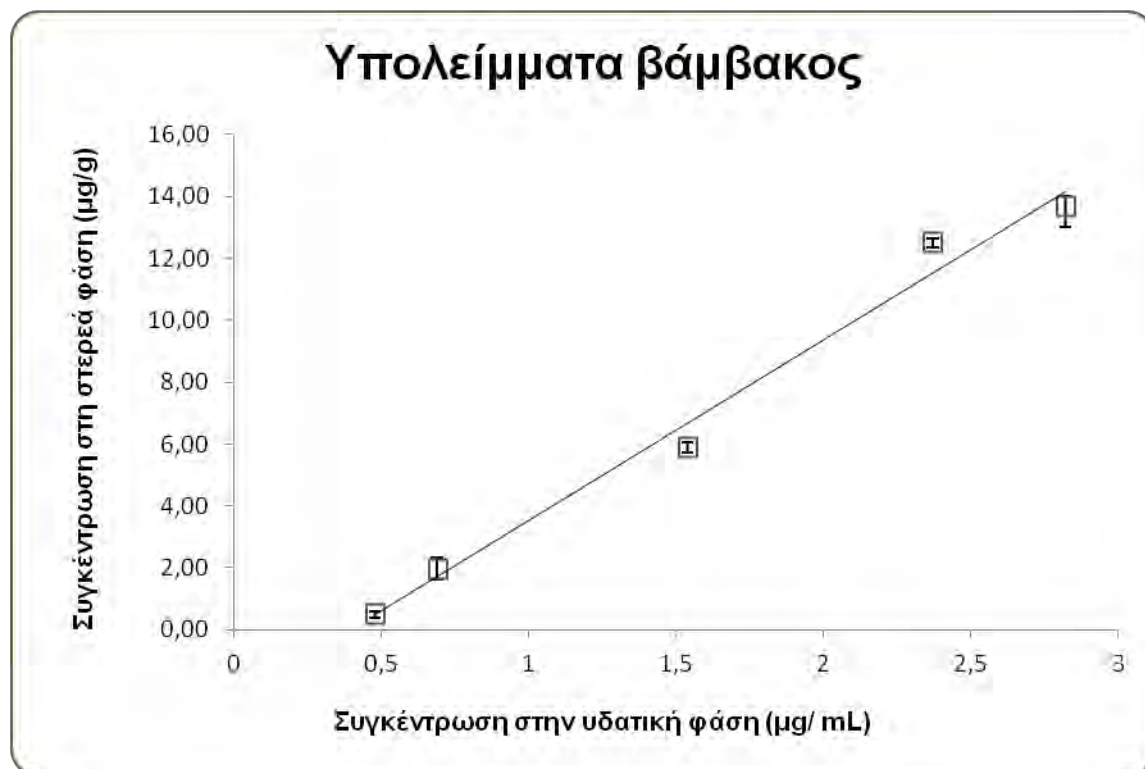
Στα Γραφήματα 21 και 22 απεικονίζονται οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης και εκρόφησης. Ο συντελεστής  $K_{f(ads)}$  στο υπόστρωμα που περιείχε κοπριά, προέκυψε ελαφρώς μικρότερος από τον αντίστοιχο συντελεστή στο έδαφος, όμως η προσρόφηση της φυτοπροστατευτικής ουσίας βρέθηκε σε μεγαλύτερο ποσοστό, 33%. Επιπλέον, την ασθενή προσρόφηση ακολούθησε η έντονη επαναδιάλυση του fosthiazate στην υδατική φάση του εδαφικού μίγματος. Εκροφήθηκε το 58% της προσροφημένης ουσία από τα κολλοειδή του εδάφους, με το μέγιστο ποσοστό να καταγράφεται στη μικρότερη συγκέντρωση της δοκιμής. Η προσθήκη του οργανικού υλικού δεν επηρέασε σημαντικά την προσροφητική ικανότητα του εδαφικού μίγματος και ενδεχομένως οφείλεται στο υψηλό ποσοστό υγρασίας του υλικού. Ακόμη, ο συντελεστής  $K_{oc}$  στο υπόστρωμα που περιείχε κοπριά ήταν μικρότερος συγκριτικά με το έδαφος.



**Γράφημα 22.** Ισόθερμη εκρόφησης του fosthiazate στο εδαφικό μίγμα που περιείχε κοπριά σε ποσοστό 10% (w/w) (Γραμμική προσέγγιση).



**Γράφημα 23.** Ισόθερμη προσρόφησης του fosthiazate στο εδαφικό μίγμα που περιείχε υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος σε ποσοστό 10% (w/w).



**Γράφημα 24.** Ισόθερμη εκρόφησης του fosthiazate στο εδαφικό μίγμα που περιείχε υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος σε ποσοστό 10% (w/w) (Γραμμική προσέγγιση).

#### 3.3.2.4. Υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος (φύλλα και στελέχη)

Όπως και στο εδαφικό μίγμα που περιείχε κοπριά, ο συντελεστής παλινδρόμησης προέκυψε ελαφρώς υψηλότερος στο γραμμικό μοντέλο, αλλά επιλέχθηκε το μοντέλο Freundlich, για να αξιολογηθούν οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης με τα ίδια κριτήρια. Στη διεργασία της εκρόφησης παρατηρήθηκε καλή προσαρμογή μόνο στο γραμμικό μοντέλο, το οποίο επιλέχθηκε. Στα Γραφήματα 23 και 24 παριστάνονται οι ισόθερμες καμπύλες.

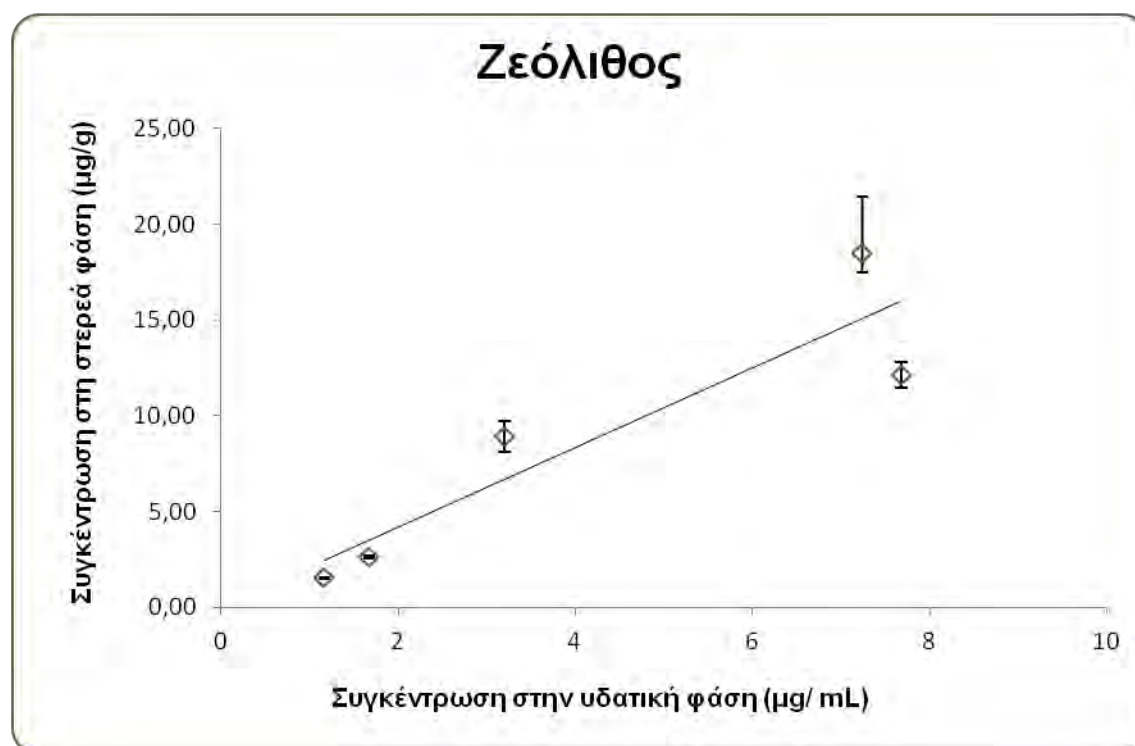
Για τη μεταχείριση που περιείχε υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος, οι συντελεστές  $K_{f(ads)}$  και  $K_{d(des)}$  υπολογίστηκαν 2,71 και 4,42 αντίστοιχα. Επιπλέον, η ποσοστιαία προσρόφηση βρέθηκε στο 44%, και η εκρόφηση στο 51%. Συγκρίνοντας τα ποσοστά με τις αντίστοιχες τιμές του εδάφους παρατηρήθηκε αύξηση του βαθμού ρόφησης στο υπόστρωμα που περιείχε το οργανικό υλικό. Η ενίσχυση της προσροφητικής ικανότητας δύναται να οφείλεται στην αύξηση του οργανικού άνθρακα. Ύστερα από μαθηματική επεξεργασία, αφαιρέθηκε η συνεισφορά του οργανικού άνθρακα και

παρατηρήθηκε ασθενέστερη ρόφηση στο εδαφικό μίγμα που περιείχε το οργανικό υλικό.

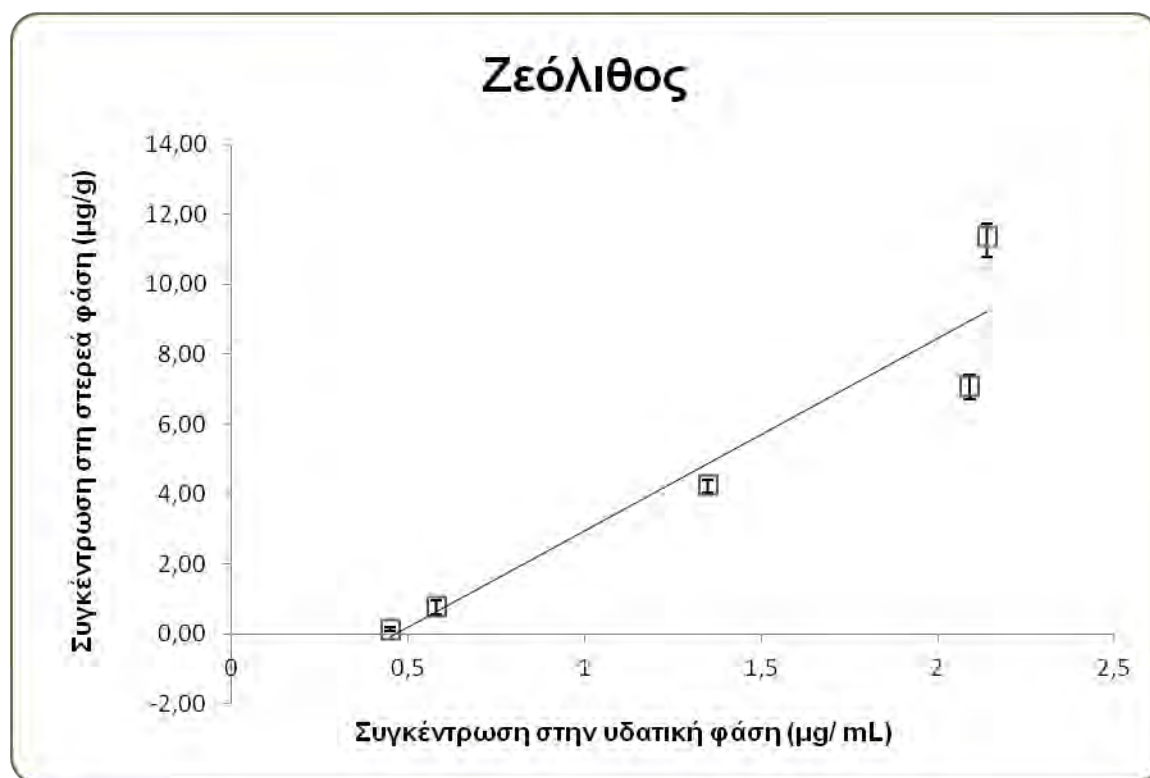
### 3.3.2.5. Ζεόλιθος

Οι συντελεστές παραλλακτικότητας που προέκυψαν από τη μαθηματική επεξεργασία των αποτελεσμάτων δεν εμφάνισαν ιδιαίτερα ισχυρή προσαρμογή, ωστόσο το μοντέλο Freundlich για τη διεργασία της προσρόφησης και το γραμμικό μοντέλο για τη διεργασία της εκρόφησης παρουσίασαν αποδεκτή εφαρμογή όπως φαίνεται και στα Γραφήματα 25 και 26.

Στο υπόστρωμα που περιείχε ζεόλιθο η ποσοστιαία προσρόφηση υπολογίστηκε 31% και από αυτό το ποσοστό, το 59% αποδεσμεύτηκε από τα κολλοειδή και επανήλθε στην υδατική φάση. Ιδιαίτερα στη μικρότερη συγκέντρωση της δοκιμής, εκροφήθηκε ολόκληρη η προσροφηθείσα ποσότητα. Γενικά, η ποσότητα που έμεινε τελικά προσροφημένη είναι παρόμοια με αυτήν του εδάφους, όπως και οι συντελεστές  $K_{f(ads)}$  και  $K_{d(des)}$ , (Πίνακες 14 και 15).



**Γράφημα 25.** Ισόθερμη προσρόφησης του fosthiazate στο εδαφικό μίγμα που περιείχε ζεόλιθο σε ποσοστό 10% (w/w).



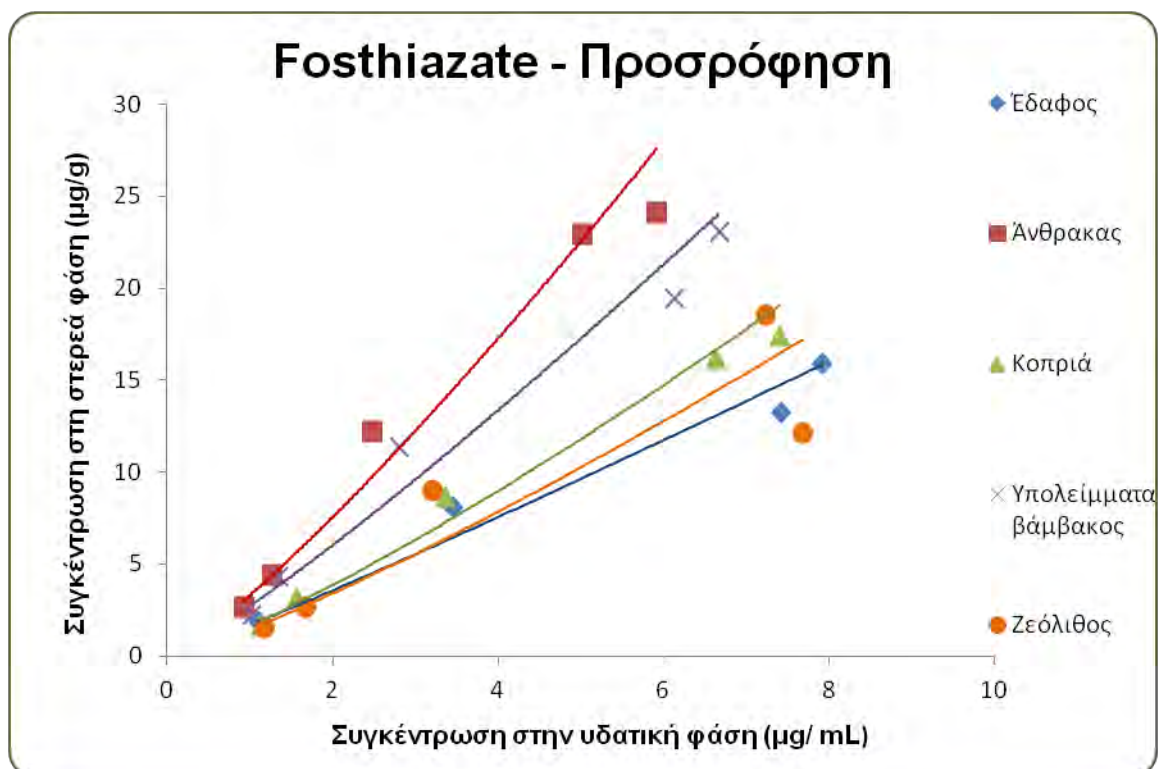
**Γράφημα 26.** Ισόθερμη εκρόφησης του fosthiazate στο εδαφικό μίγμα που περιείχε ζεόλιθο σε ποσοστό 10% (w/w) (Γραμμική προσέγγιση).

**Πίνακας 14.** Χαρακτηριστικά των καμπυλών προσρόφησης του fosthiazate, στο έδαφος και στα εδαφικά μίγματα.

Fosthiazate προσρόφηση						
Υπόστρωμα	A%	Εξίσωση	R <sup>2</sup>	$K_{d(ads)} / K_{f(ads)}$	1/ n	K <sub>oc</sub>
Έδαφος	30,6%	$y = 1,9316x - 0,0066$	0,974	1,87	1,00	58
		$y = 1,6778 x^{1,0847}$	0,978	1,68	1,08	
Άνθρακας	47,9%	$y = 4,4253x - 0,549$	0,979	3,99	1,00	
		$y = 3,2916x^{1,1952}$	0,978	3,29	1,20	
Κοπριά	33,4%	$y = 2,507x - 0,6825$	0,994	2,16	1,00	40
		$y = 1,6504x^{1,2211}$	0,983	1,65	1,22	
Υπολείμματα βάμβακος	43,8%	$y = 3,3931x - 0,1117$	0,979	3,22	1,00	30
		$y = 2,713x^{1,1495}$	0,964	2,71	1,15	
Ζεόλιθος	30,8%	$y = 2,0755x + 0,0476$	0,829	1,96	1,00	
		$y = 1,4741x^{1,2046}$	0,927	1,47	1,21	

**Πίνακας 15.** Χαρακτηριστικά των καμπυλών εκρόφησης του fosthiazate, στο έδαφος και στα εδαφικά μίγματα.

Fosthiazate εκρόφηση					
Υπόστρωμα	D%	Εξίσωση	R <sup>2</sup>	K <sub>d(des)</sub> / K <sub>f(des)</sub>	1/ n
Έδαφος	59,4%	$y = 5,0875x - 2,1957$	0,983	3,77	1,00
		$y = 0,7893 x^{3,759}$	0,755	0,79	3,76
Άνθρακας	43,9%	$y = 8,1068x - 2,7706$	0,994	5,98	1,00
		$y = 4,3847x^{1,6142}$	0,986	4,38	1,61
Κοπριά	57,8%	$y = 6,3222x - 3,0184$	0,925	4,25	1,00
		$y = 1,5424x^{2,8684}$	0,90	1,54	2,87
Υπολείμματα βάμβακος	51,3%	$y = 5,8343x - 2,3123$	0,987	4,42	1,00
		$y = 2,5726x^{1,7726}$	0,962	2,57	1,77
Ζεόλιθος	59,0%	$y = 5,524x - 2,5828$	0,902	3,78	1,00
		$y = 1,5979x^{2,4846}$	0,936	1,60	2,48



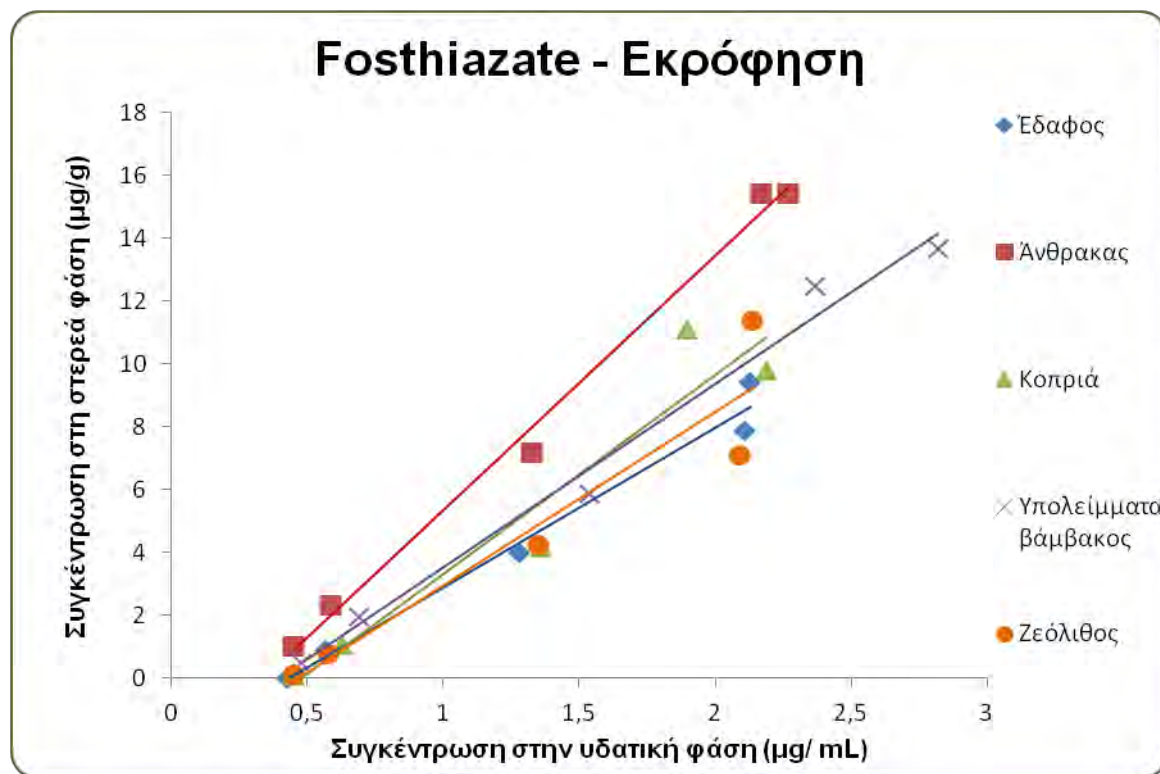
**Γράφημα 27.** Ισόθερμες προσρόφησης του fosthiazate στο έδαφος και στα εδαφικά μίγματα.

### 3.3.2.6. Σύγκριση εδάφους και εδαφικών μιγμάτων

Στο Γράφημα 27, απεικονίζονται οι ισόθερμες προσρόφησης Freundlich και για το έδαφος και τα εδαφικά μίγματα στα οποία διεξήχθησαν οι δοκιμές ρόφησης. Γενικά, προέκυψε ασθενής προσρόφηση του fosthiazate σε όλα τα εδαφικά μίγματα, καθώς ο συντελεστής  $K_{f(ads)}$  κυμαίνονταν από 1,5 έως 3,3. Πιο συγκεκριμένα, οι καμπύλες στο υπόστρωμα που περιείχε ζεόλιθο και στο έδαφος παρουσίασαν την ασθενέστερη ρόφηση. Ωστόσο, στις υψηλότερες συγκεντρώσεις της δοκιμής, παρατηρήθηκε μεγαλύτερος βαθμός προσρόφησης στις μεταχειρίσεις όπου είχε προστεθεί ζεόλιθος. Αυτό το γεγονός δικαιολογείται από την υψηλότερη τιμή του δείκτη  $1/n$ , διότι κατατάσσει τη καμπύλη σε S type. Ωστόσο, σε όλες τις περιπτώσεις, με εξαίρεση το έδαφος, οι δείκτες  $1/n$  κυμαίνονται από 1,15 έως 1,20. Ο μεγαλύτερος βαθμός προσρόφησης καταγράφηκε στο εδαφικό μίγμα που περιείχε άνθρακα και ακολούθησε η μεταχείριση με τα υπολείμματα του εκκοκκισμένου βάμβακος, υποδεικνύοντας τη σημαντικότητα της προσθήκης οργανικού άνθρακα στη διεργασία της ρόφησης. Όμως, ύστερα από μαθηματική επεξεργασία, υπολογίστηκε ο συντελεστής  $K_{oc}$ , και παρατηρήθηκαν υψηλότεροι συντελεστές στα υποστρώματα με τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα.

Στο Γράφημα 28, παρουσιάζονται οι ισόθερμες εκρόφησης που έλαβαν γραμμική μορφή και στις πέντε μεταχειρίσεις. Ο βαθμός της εκρόφησης βρέθηκε παραπλήσιος για τα τέσσερα εδαφικά μίγματα, τα οποία εμφάνισαν πλήρη αποδέσμευση της ουσίας στη μικρότερη συγκέντρωση της δοκιμής. Ωστόσο, το υπόστρωμα που περιείχε κοπριά είχε προσροφήσει μεγαλύτερη ποσότητα της ουσίας, όμως στη συνέχεια την απέδωσε στο υδατικό διάλυμα. Επιπλέον, το εδαφικό μίγμα που περιείχε άνθρακα παρουσίασε ισχυρότερη συγκράτηση του fosthiazate, καθώς απελευθέρωσε λιγότερη ποσότητα συγκριτικά με τις υπόλοιπες μεταχειρίσεις. Γενικά, η ποσοστιαία εκρόφηση κυμάνθηκε από 44% έως 60%.





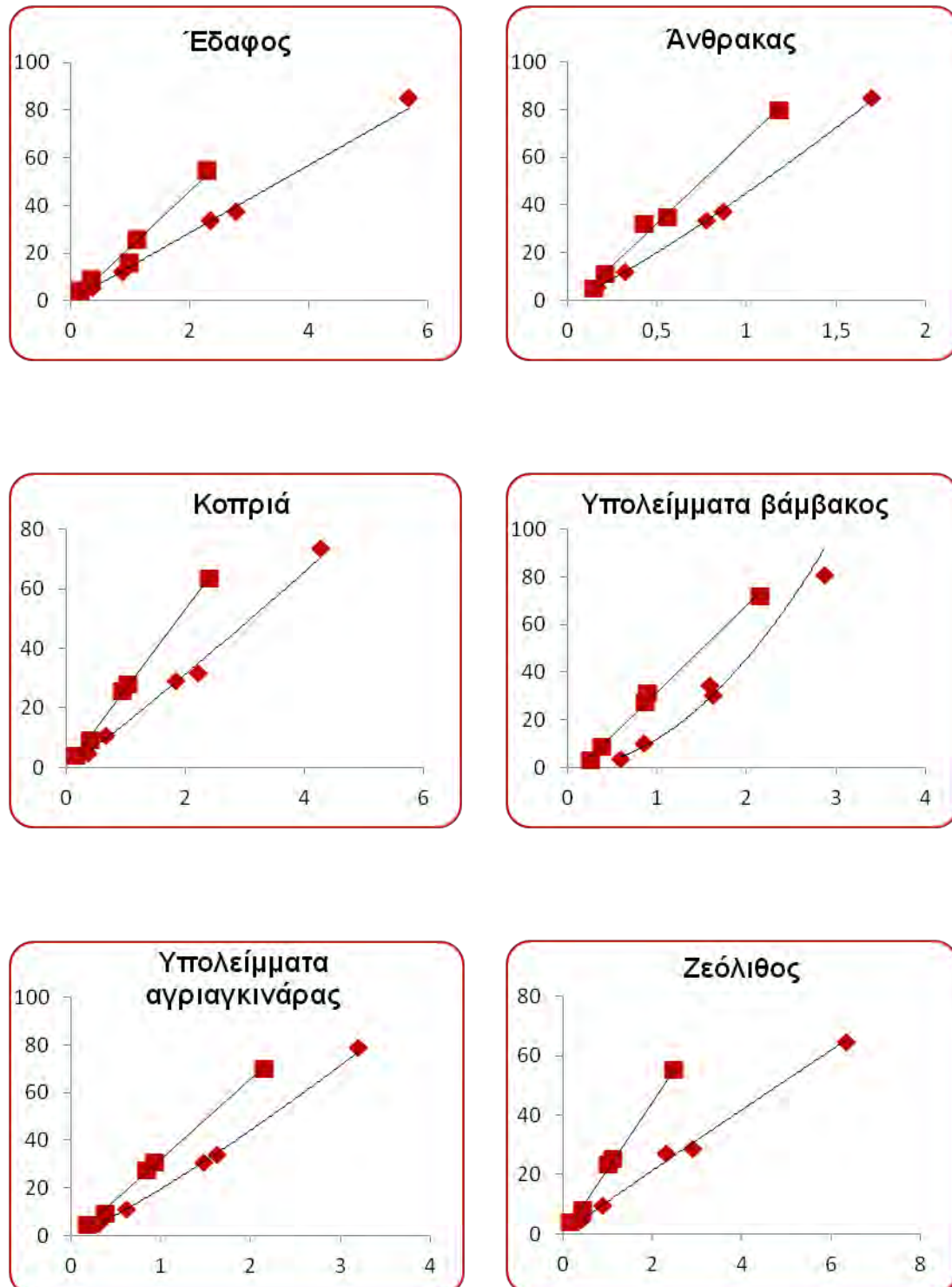
**Γράφημα 28.** Ισόθερμες εκρόφησης του fosthiazate στο έδαφος και στα εδαφικά μίγματα (Γραμμική προσέγγιση).

### 3.3.3. Σύγκριση μεταξύ εδάφους και εδαφικών μιγμάτων

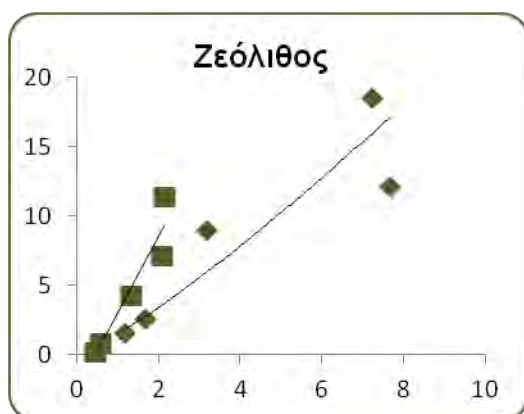
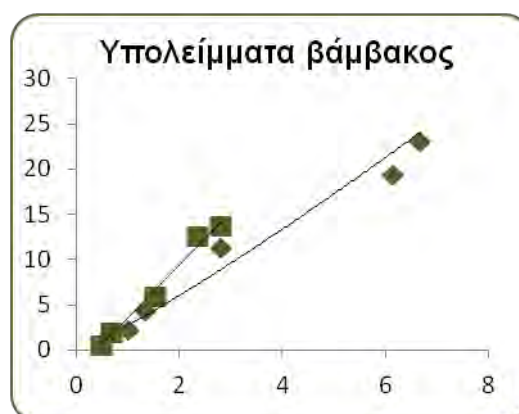
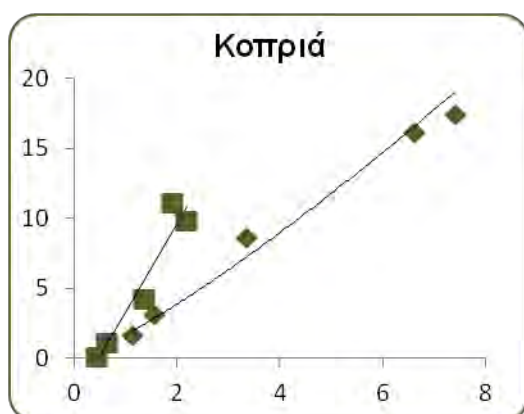
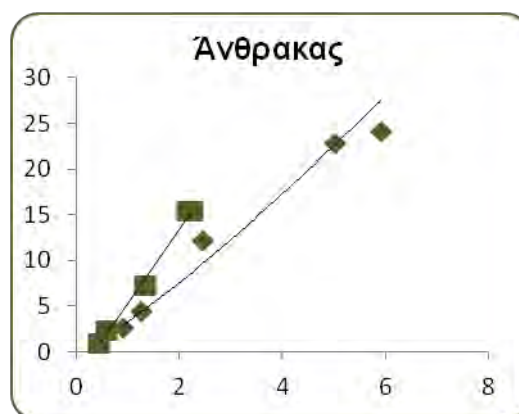
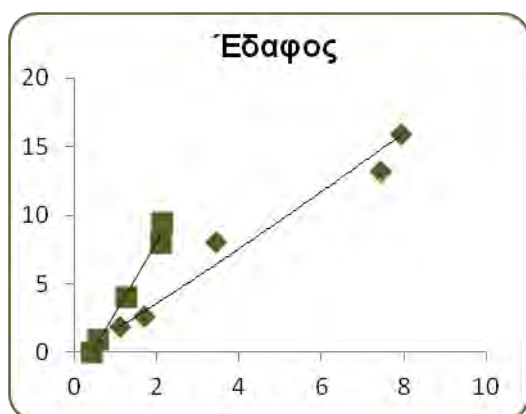
Στα Γραφήματα 29 και 30, παρουσιάζονται συνολικά οι ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης σε όλες τις μεταχειρίσεις για το linuron και το fosthiazate αντίστοιχα. Οι διεργασίες της προσρόφησης και της εκρόφησης επηρεάστηκαν σημαντικά από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ουσιών και τη σύσταση των υποστρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν. Γενικά, η ρόφηση του linuron ήταν ισχυρότερη από του fosthiazate και καθορίστηκε από τις ιδιότητες των ουσιών. Ο συντελεστής  $K_{f(ads)}$  του εδάφους υπολογίστηκε 11,51 για το linuron και 1,68 για το fosthiazate.

Και για της δύο ουσίες, η ασθενέστερη ρόφηση καταγράφηκε στο έδαφος και στο εδαφικό μίγμα που περιείχε ζεόλιθο, ακολούθησαν τα εδαφικά μίγματα με την κοπριά, τα υπολείμματα του εκκοκκισμένου βάμβακος, τα υπολείμματα των σπόρων της αγριαγκινάρας (μόνο για το linuron) και ο μεγαλύτερος βαθμός ρόφησης υπολογίστηκε στο υπόστρωμα που περιείχε άνθρακα. Υπολογίζοντας την περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα, προέκυψε ότι η ενίσχυση της ρόφησης σχετίζεται θετικά με την αυξημένη περιεκτικότητα σε

οργανικό άνθρακα. Ωστόσο, αφαιρώντας τη συνεισφορά του οργανικού άνθρακα, τα εδαφικά μίγματα που περιείχαν τα οργανικά υλικά εμφάνισαν ασθενέστερη προσρόφηση.



**Γράφημα 29.** Ισόθερμες προσρόφησης (◇) και εκρόφησης (□) του linuron στο έδαφος και στα εδαφικά μίγματα.



**Γράφημα 30.** Ισόθερμες προσρόφησης (◇) και εκρόφησης (□) του fosthiazate στο έδαφος και στα εδαφικά μίγματα.

## 4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η προσρόφηση και η εκρόφηση των ουσιών linuron και fosthiazate σε εδαφικά μίγματα, τα οποία στη συνέχεια του κειμένου αναφέρονται και ως υποστρώματα. Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε ήταν αργιλώδες με pH 8,1 και περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα 1,59%. Τα εδαφικά μίγματα περιείχαν, σε ποσοστό 10% w/w, ορυκτό λιγνίτη, ο οποίος θα αναφέρεται στη συνέχεια του κειμένου ως άνθρακας, κοπριά, υπολείμματα του εκκοκκισμένου βάμβακος (μίγμα από φύλλα και στελέχη), υπολείμματα από την έκθλιψη σπόρων αγριαγκινάρας (πίτα) και ζεόλιθο. Η συμπεριφορά των ουσιών αναμένεται να μεταβληθεί με τη χρήση των οργανικών υλικών, καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα των εδαφομιγμάτων σε οργανικό άνθρακα.

Στη συζήτηση που αναπτύσσεται παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά τα κυριότερα αποτελέσματα της μελέτης και αξιοποιούνται στοιχεία προηγούμενων ερευνών που αφορούν τη συμπεριφορά των υπό εξέταση ουσιών αλλά και ουσιών της ίδιας ομάδας τόσο σε εδάφη, όσο και σε εδαφικά μίγματα. Επιπλέον για τη συζήτηση αντλούνται βιβλιογραφικά στοιχεία όπου δίνεται έμφαση στην αξιοποίηση αγροτικών παραπροϊόντων και αποβλήτων όπως, κοπριά, φλοιοί πεύκων, ίνες από φλοιούς καρύδας, άχυρο, τεμαχίδια ξύλων, απόβλητα από την παραγωγή ελαιολάδου, κομπόστα από άνθη και σπόρους βάμβακος, βιοεξανθρακώματα (biochar) από την πυρόλυση διαφόρων υλικών,

### 4.1. Προσρόφηση και εκρόφηση του ζιζανιοκτόνου linuron

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εργασίας προέκυψε ότι η προσρόφηση και η εκρόφηση του ζιζανιοκτόνου linuron μπορεί να επηρεαστεί από την προσθήκη οργανικών υλικών. Πιο συγκεκριμένα, η προσθήκη των υλικών οδήγησε σε αύξηση της περιεκτικότητας σε οργανικό άνθρακα και κατά συνέπεια ενισχύθηκε η προσρόφηση της ουσίας στα κολλοειδή του εδάφους. Η ισχυρότερη προσρόφηση καταγράφηκε στο υπόστρωμα που περιείχε άνθρακα, ακολούθησε το υπόστρωμα με τα υπολείμματα των σπόρων της αγριαγκινάρας, αυτό με τα υπολείμματα του εκκοκκισμένου βάμβακος, αυτό

με την κοπριά, ενώ τέλος αυτό με το ζεόλιθο βρέθηκε στα ίδια επίπεδα με το έδαφος. Ο συντελεστής  $K_f$  κυμάνθηκε από 10,88 έως 45,02. Τα πειραματικά αποτελέσματα συμφωνούν με τα δεδομένα για το linuron, όπως αποτυπώνονται στη βάση Pesticide Properties DataBase (University of Hertfordshire, 2017), καθώς για το linuron ο συντελεστής  $K_f$  ορίζεται 10,43. Επιπλέον, η ποσοστιαία εκρόφηση βρέθηκε από 7% έως 14%, όπου η μικρότερη εκρόφηση καταγράφηκε στο υπόστρωμα που περιείχε άνθρακα και η μεγαλύτερη στο υπόστρωμα που περιείχε ζεόλιθο.

Παρόμοιες παρατηρήσεις για το linuron αναφέρουν και οι Dorado et al. (2005) καθώς η προσθήκη οργανικών υποστρωμάτων, ιδιαίτερα η προσθήκη κοπριάς, αύξησε τη συγκράτηση της ουσίας στο έδαφος. Πιο συγκεκριμένα, ο συντελεστής  $K_f$  υπολογίστηκε 2,34 mg/kg στις μεταχειρίσεις που είχε εφαρμοστεί κοπριά, και 0,94 mg/kg στο έδαφος. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη κοπριάς σε συνδυασμό με την εφαρμογή αζωτούχου λίπανσης επηρέασε θετικά τη ρόφηση καθώς ο συντελεστής  $K_f$  καταγράφηκε 2,94 mg/kg. Επίσης, οι Fenoll et al. (2015) παρατήρησαν ότι η προσθήκη κομποστοποιημένης κοπριάς, φλοιού πεύκων, ινών από φλοιό καρύδας και κατακάθι από καφέ ενίσχυσε την προσρόφηση του linuron, ιδίως στο μίγμα που περιείχε ίνες από φλοιούς καρύδας. Επιπλέον, τα αποτελέσματα τους ως προς τις μεταχειρίσεις που περιείχαν κοπριά, συμφωνούν με τα αποτελέσματα που καταγράφηκαν στη παρούσα εργασία, διότι η προσθήκη κοπριάς δεν επηρέασε σημαντικά τη διεργασία της προσρόφησης.

Ακόμη, οι De Wilde et al. (2009) παρατήρησαν αυξημένη προσρόφηση του linuron σε υλικά που εφαρμόζονται σε συστήματα βιοκλινών όπως, τύρφη, κοπριά, άχυρο, φλοιό καρύδας, τεμαχίδια από ξύλο ιτιάς και κομπόστα από απορρίμματα κήπου, συγκριτικά με το έδαφος. Ωστόσο, όσον αφορά το έδαφος, ο συντελεστής  $K_f$  καταγράφηκε 2,86 L/kg και είναι αισθητά μικρότερος από τον αντίστοιχο συντελεστή που καταγράφηκε στην παρούσα μελέτη (11,61 mL/g). Είναι αξιοσημείωτο ότι το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε στην παραπάνω μελέτη ήταν αμμοπηλώδες, ενώ το έδαφος της παρούσας μελέτης ήταν αργιλώδες. Επιπλέον, οι De Wilde et al. (2009) παρατήρησαν διαφορετική συμπεριφορά μεταξύ ζιζανιοκτόνων της ίδιας ομάδας (ουρίας), με την ισχυρότερη προσρόφηση να καταγράφεται για το linuron και τη

χαμηλότερη για το isoproturon. Αυτό το γεγονός μπορεί να δικαιολογηθεί από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ουσιών της ομάδας των ουριών, όπως ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού  $\text{Log}(P)$  του οποίου η τιμή είναι μικρότερη για το isoproturon. Η μικρή τιμή του συντελεστή  $\text{Log}(P)$ , υποδηλώνει αυξημένη κινητικότητα στο έδαφος και επομένως αυξημένο κίνδυνο έκπλυσης. Όμοια αποτελέσματα αναφέρουν και οι Wang et al. (2015) για τη χρήση βιοεξανθρακωμάτων που προήλθαν από τη πυρόλυση ξύλων δένδρων, ξύλων και φυκιών, αποβλήτων γουρουνιών ή γαλόπουλων, κελυφών καρυδιού. Η προσρόφηση των ουσιών linuron, diuron και monuron ήταν ισχυρότερη στα βιοεξανθρακώματα συγκριτικά με το έδαφος. Πιο συγκεκριμένα, για το linuron, ο συντελεστής  $K_f$  κυμαίνεται από 63,67 mg/kg έως 1306,95 mg/kg, με τη χαμηλότερη τιμή να καταγράφεται στο έδαφος και την υψηλότερη στο βιοεξανθράκωμα που προήλθε από ξύλο δένδρων. Ωστόσο, λόγω της ισχυρής προσρόφησης στο υπόστρωμα που περιείχε βιοεξανθράκωμα από κέλυφος καρυδιών, δεν ήταν δυνατός ο προσδιορισμός του συντελεστή  $K_f$ .

Επιπροσθέτως, οι Cabrera et al. (2010) παρατήρησαν ισχυρότερη προσρόφηση του diuron σε εδαφικά υποστρώματα όπου είχαν εφαρμοστεί στερεά απόβλητα προερχόμενα από τη χημική εξαγωγή του ελαιολάδου από ελαιοπυρήνες. Στο έδαφος καταγράφηκε συντελεστής  $K_f$  7,63 mL/ g, ενώ ο μέγιστος συντελεστής  $K_f$  μετά τη χρήση των αποβλήτων βρέθηκε 20,5 mL/ g. Το diuron λόγω χαμηλότερου συντελεστή  $\text{Log}(P)$ , χαρακτηρίζεται ως ουσία με μεγαλύτερες πιθανότητες μετακίνησης συγκριτικά με το linuron, επομένως αναμένεται μικρότερος συντελεστής  $K_f$  στο έδαφος για το diuron από ότι για το linuron.

#### **4.2. Προσρόφηση και εκρόφηση του νηματωδοκτόνου fosthiazate**

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πειράματος, η προσρόφηση του fosthiazate στο έδαφος και σε εδαφικά μίγματα ήταν σχετικά ασθενής. Ωστόσο, παρατηρήθηκε μια αυξητική τάση στα υποστρώματα με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα. Η ποσοστιαία προσρόφηση βρέθηκε υψηλότερη στο υπόστρωμα που περιείχε άνθρακα, ακολούθησε το

υπόστρωμα με τα υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος, με την κοπριά και η ασθενέστερη προσρόφηση βρέθηκε στο έδαφος και στο υπόστρωμα του ζεόλιθου. Επιπλέον, ο συντελεστής  $K_f$  κυμάνθηκε από 1,5 έως 3,3 και βρέθηκε σε συμφωνία με τις τιμές που αποτυπώνονται στη βάση Pesticide Properties DataBase (University of Hertfordshire, 2017), όπου αναφέρεται με τιμή 1,22. Ακόμη σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα παρατηρήθηκαν υψηλά ποσοστά ποσοστιαίας εκρόφησης που έφταναν μέχρι και το 61% στο έδαφος, ενώ το χαμηλότερο ποσοστό (44%) καταγράφηκε στο υπόστρωμα που περιείχε άνθρακα.

Τα αποτελέσματα της έρευνας είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των Pantelelis et al. (2006) όπου σε εδάφη με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες δεν παρατηρήθηκε ισχυρή προσρόφηση του fosthiazate, ενώ η προσροφητική ικανότητα επηρεάστηκε από την περιεκτικότητα των εδαφών σε οργανικό άνθρακα. Ομοίως, οι Qin et al. (2004) κατέγραψαν ασθενή προσρόφηση του νηματωδοκτόνου, που συσχετίστηκε θετικά με την οργανική ουσία των εδαφών.

Όσον αφορά την προσρόφηση και την εκρόφηση του fosthiazate σε διαφορετικά εδαφικά μίγματα, δεν έχουν διεξαχθεί παρόμοιες έρευνες. Επομένως, για την οικονομία της συζήτησης παρουσιάζονται ορισμένες μελέτες που αφορούν τη ρόφηση οργανοφωσφορικών ουσιών σε οργανικά υποστρώματα.

Οι Rojas et al. (2013) αναφέρουν για τις ουσίες chlorfenvinphos και chlorpyrifos (οι οποίες χαρακτηρίζονται ως ουσίες με μικρότερες πιθανότητες μετακίνησης καθώς έχουν συντελεστές  $\text{Log}(P)$  υψηλότερους από το fosthiazate) ότι η προσθήκη κοπριάς, κομποστοποιημένης λυματολάσπης και στερεών αποβλήτων από την παραγωγή του ελαιόλαδου αύξησαν την προσρόφηση των ουσιών. Η ισχυρότερη προσρόφηση καταγράφηκε στα υποστρώματα που περιείχαν στερεά απόβλητα από την εξαγωγή του ελαιόλαδου. Επιπλέον, οι Kravvariti et al. (2010) παρατήρησαν ότι η χρήση κομπόστας από άνθη και σπόρους βάμβακος είχε ως αποτέλεσμα την εντυπωσιακή αύξηση της προσρόφησης του chlorpyrifos.

### 4.3. Προσρόφηση φυτοπροστατευτικών ουσιών σε εδαφικά μίγματα

Η κοπριά αποτελεί ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο οργανικό υλικό που εφαρμόζεται ως εδαφοβελτιωτικό σε καλλιέργειες. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνας, η προσθήκη της κοπριάς στο έδαφος επέφερε αύξηση στην προσροφητική ικανότητα των εδαφών, διότι έχει υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα. Ωστόσο, η επίδραση της δεν ήταν ιδιαίτερα ισχυρή. Όσον αφορά τη συμπεριφορά του linuron παρατηρήθηκε αύξηση της προσρόφησης του κατά 5% και μείωση κατά 0,5% της εκρόφησής του συγκριτικά με το έδαφος. Για το fosthiazate τα αντίστοιχα ποσοστά ήταν 3% και για τις δύο διεργασίες. Παρόμοια ήταν και τα αποτελέσματα των Ghosh and Singh (2009) όπου η χρήση κοπριάς σε εδαφικό μίγμα σε ποσοστό 5% αύξησε την προσρόφηση του μυκητοκτόνου azoxystrobin, όπου ο συντελεστής  $K_f$  βρέθηκε 6,57  $\mu\text{g/g}$  για το έδαφος και 10,27  $\mu\text{g/g}$  για το εδαφικό μίγμα με την κοπριά. Ομοίως, οι Majumdar and Singh (2006) παρατήρησαν ότι η χρήση κοπριάς σε ποσοστό 2,5% και 5% αύξησε την προσρόφηση ζιζανιοκτόνου metribuzin αντίστοιχα. Ακόμη, η κοπριά (κομποστοποιημένη) μπορεί να χρησιμοποιηθεί, όπως αναφέρουν οι Fenoll et al. (2014a), οι Fenoll et al. (2014b), οι Fenoll et al. (2015) και οι Jiang et al. (2016), έχοντας θετικά αποτελέσματα ως προς την αυξημένη προσρόφηση ουσιών της ομάδας των τριαζινών, των φυτοπροστατευτικών ουσιών propanil, isoxaben, cadusafos, penycycuron, ουσιών της ομάδας των φαινυλουριών και του μυκητοκτόνου penconazole αντίστοιχα.

Επιπλέον, παρατηρείται αυξητική τάση στη γεωργία στη χρήση του ζεόλιθου ως εδαφοβελτιωτικό. Από τα αποτελέσματα της έρευνας βρέθηκε ότι ο ζεόλιθος δεν επηρέασε την προσρόφηση και την εκρόφηση των ουσιών linuron και fosthiazate, καθώς οι συντελεστές  $K_f$  και  $K_d$  στις μεταχειρίσεις των εδαφομιγμάτων που περιείχαν ζεόλιθο υπολογίστηκαν στα ίδια επίπεδα με τις αντίστοιχες μεταχειρίσεις του εδάφους. Ομοίως, οι Sanchez-Martin et al. (2006) παρατήρησαν ασθενή προσρόφηση των ουσιών penconazole, linuron, atrazine, alachlor και metalaxyl σε ορυκτά μοντμοριλλονίτη, ιλλίτη, καολινίτη, μοσχοβίτη, σεπιολίτη και παλυγορσκήτη. Ωστόσο, η τροποποίηση των ορυκτών με επιφανειοδραστικές ουσίες επέφερε ισχυρή προσρόφηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών στα ορυκτά. Οι Wang and Peng (2010)



αναφέρουν ότι η ασθενής προσρόφηση στο ζεόλιθο οφείλεται στις υδρόφιλες επιφάνειες των φυσικών ορυκτών, οι οποίες έχουν μικρή προσροφητική ικανότητα. Η τροποποίηση του με επιφανειοδραστικές ουσίες, οι οποίες περιέχουν μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα, οδηγεί σε αύξηση της προσροφητικής ικανότητας του ορυκτού, καθώς προκαλείται αλλαγή στην επιφάνεια του ορυκτού, μέσω της υδρόφοβης οργανική φάσης που δημιουργείται από τα οργανικά κατιόντα της ουσίας τα οποία προσκολλώνται στο ορυκτό.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πειράματος, η εφαρμογή του άνθρακα στο έδαφος οδήγησε σε ενίσχυση της προσρόφησης του linuron και του fosthiazate. Όσον αφορά το linuron, ο συντελεστής  $K_f$  υπολογίστηκε 45 στο εδαφικό μίγμα που περιείχε άνθρακα, ενώ στο έδαφος βρέθηκε 11,61. Για το fosthiazate οι αντίστοιχες τιμές καταγράφηκαν 3,29 έναντι 1,68. Σε προηγούμενες εργασίες δεν έχει μελετηθεί η επίδραση της προσθήκης άνθρακα, που προέρχεται από την εξόρυξη λιγνίτη, στην ικανότητα προσρόφησης φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Ωστόσο, έχει αξιολογηθεί η χρήση βιοεξανθρακωμάτων, τα οποία προέρχονται από την πυρόλυση διαφόρων υλικών. Οι Yu et al. (2011) αναφέρουν ότι η εφαρμογή βιοεξανθρακώματος από ξύλο ευκαλύπτου είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της προσρόφησης του εντομοκτόνου acetamiprid. Όμοια ήταν και τα αποτελέσματα των Spokas et al. (2009) όπου η προσθήκη στο έδαφος βιοεξανθρακώματος από πυρόλυση πριονιδιού οδήγησε σε ισχυρότερη προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων atrazine και acetochlor. Ακόμη, οι Jin et al. (2016) παρατήρησαν την αυξημένη προσρόφηση του εντομοκτόνου imidacloprid σε εδάφη που είχαν εφαρμοστεί βιοεξανθρακώματα από κοπριά, από άχυρο ρυζιού και από άχυρο σιταριού τόσο σε διαφορετικά ποσοστά (1%, 5%, 10%, 20%) όσο και σε διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης (300 °C, 450 °C, 600 °C). Επιπλέον, οι Dechene et al. (2014) και οι García-Jaramillo et al. (2014) έχουν αναφέρει ότι η χρήση κομποστοποιημένου βιοεξανθρακώματος σε εδαφικά μίγματα, μπορεί να επηρεάσει την προσρόφηση φυτοπροστατευτικών ουσιών.

Επιπλέον, η εφαρμογή φύλλων και στελεχών εκκοκκισμένου βάμβακος επέφερε αύξηση στην προσροφητική ικανότητα του εδάφους. Η προσρόφηση

του linuron αυξήθηκε κατά 5% συγκριτικά με το έδαφος, ενώ η εκρόφηση βρέθηκε στα ίδια επίπεδα με το έδαφος. Για το fosthiazate τα ποσοστά βρέθηκαν 13% και 8% αντίστοιχα. Το συγκεκριμένο υπόστρωμα δεν έχει ερευνηθεί ως προς την προσροφητική του ικανότητα. Ωστόσο, οι Karanasios et al. (2010) έχουν αξιολογήσει σε συστήματα βιοκλινών τη χρήση κομπόστας από βαμβακόσπορο και από υπολείμματα καλλιέργειας βάμβακος αναφέροντας παρόμοιες παρατηρήσεις, καθώς η εφαρμογή τους ενίσχυσε την προσρόφηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών. Όμοια ήταν και τα αποτελέσματα των Kranvariti et al. (2010) όπου η χρήση κομπόστας από άνθη και σπόρους βάμβακος στο έδαφος σε αναλογία 1:1 είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της προσρόφησης του εντομοκτόνου chlorpyrifos και του ζιζανιοκτόνου terbuthylazine.

Το τελευταίο υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε στην έρευνα περιείχε τα υπολείμματα των σπόρων της αγριαγκρινάρας, τα οποία προέκυψαν ύστερα από την έκθλιψη των σπόρων. Λόγω της αυξημένης περιεκτικότητας του υλικού σε οργανικό άνθρακα, παρατηρήθηκε αυξημένη προσρόφηση της φυτοπροστατευτικής ουσίας linuron, όπου ο συντελεστής  $K_f$  υπολογίστηκε 19,5. Ωστόσο, δεν είναι δυνατή η σύγκριση του συγκεκριμένου υποστρώματος με άλλα ερευνητικά αποτελέσματα, καθώς δεν υπάρχουν μελέτες που έχουν αξιολογήσει την προσροφητική ικανότητα των υπολειμμάτων της αγριαγκινάρας.

#### 4.4. Συμπεράσματα

Στο πείραμα καταγράφηκαν σημαντικά δεδομένα ως προς της προσρόφηση και την εκρόφηση του linuron και του fosthiazate σε διαφορετικά εδαφικά μίγματα. Μετά την παρουσίαση των αποτελεσμάτων, όπως διαπιστώνεται από τα γραφήματα και τους πίνακες, προέκυψαν τα εξής:

- ❖ **Η προσρόφηση του νηματωδοκτόνου fosthiazate, χαρακτηρίζεται ως ασθενής τόσο στο έδαφος όσο και στα εδαφικά μίγματα. Αντιθέτως, το ζιζανιοκτόνο linuron προσροφάται ισχυρότερα,**

**ιδιαίτερα στα εδαφικά μίγματα.** Αυτό το γεγονός οφείλεται στις φυσικοχημικές ιδιότητες των φυτοπροστατευτικών ουσιών.

- ❖ **Η προσθήκη των οργανικών υλικών,** τα οποία έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα, **οδήγησε σε αύξηση της προσροφητικής ικανότητας των εδαφών**
- ❖ **Η προσθήκη του ζεόλιθου δεν επηρέασε** την προσροφητική ικανότητα του εδάφους
- ❖ Η ποσοστιαία προσρόφηση μεταξύ των εδαφικών μιγμάτων ακολουθεί την εξής **αύξουσα σειρά:**
  - Ζεόλιθος
  - Κοπριά
  - Υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος
  - Υπολείμματα σπόρων αγριαγκινάρας
  - Άνθρακας
- ❖ Σε πρακτικό επίπεδο, **η εφαρμογή των παραπάνω υλικών μπορεί να επιφέρει ισχυρότερη προσρόφηση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων,** μειώνοντας τη μετακίνηση τους στο έδαφος και κατά συνέπεια τον κίνδυνο έκπλυσης των ουσιών. Επιπλέον, τα υλικά που αξιολογήθηκαν αποτελούν μια οικονομική λύση και δεν χρειάζονται ιδιαίτερη επεξεργασία πριν την εφαρμογή. Η χρήση τους ως εδαφοβελτιωτικά προσδίδει μια προστιθέμενη αξία στα υλικά αυτά.
- ❖ Η συγκεκριμένη έρευνα δύναται να συνεχιστεί και να εμπλουτιστεί με περισσότερα αποτελέσματα. Παρακάτω αναφέρονται ορισμένες **προτάσεις για μελλοντική έρευνα:**
  - Συνέχιση του πειράματος σε εδάφη με διαφορετική μηχανική σύσταση και διαφορετικού pH, με χρήση των οργανικών υλικών

σε διαφορετικές ποσότητες στα εδαφικά μίγματα καθώς και με διαφορετικές φυτοπροστατευτικές ουσίες.

- Πραγματοποίηση πειραμάτων αποδόμησης των ουσιών στα εδαφομίγματα για την αξιολόγηση της υπολειμματικότητάς τους.
- Πραγματοποίηση πειραμάτων έκπλυσης των ουσιών σε στήλες που περιέχουν τα εδαφομίγματα, με την εφαρμογή διαφορετικών υδατικών σεναρίων που ανταποκρίνονται σε διαφορετικά ύψη βροχοπτώσεων.
- Μελέτη των παρασιτοκτόνων ιδιοτήτων των ουσιών στα επιλεγμένα εδαφικά μίγματα, μέσω της αξιολόγησης της αποτελεσματικότητας τους και της πιθανής αλλαγής της δοσολογίας.
- Παρακολούθηση της ανάπτυξης και της παραγωγικότητας διαφόρων καλλιεργούμενων φυτών στα εδαφικά μίγματα για την αξιολόγηση τους ως επικείμενα εβαφοβελτιωτικά.

## 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

- Aharonov-Nadborny, R., Raviv, M. and Graber, E. (2016). Soil spreading of liquid olive mill processing wastes impacts leaching of adsorbed terbuthylazine. *Chemosphere* 156, 220-227.
- Alfonso, L., Germán, G., María del Carmen, P. and Hossein, G. (2017). Adsorption of organophosphorus pesticides in tropical soils: The case of karst landscape of northwestern Yucatan. *Chemosphere* 166, 292-299.
- Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J. and García-Río, L. (2008). The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 123(4), 247-260.
- Bakhtiary, S., Shirvani, M. and Shariatmadari, H. (2013). Adsorption–desorption behavior of 2,4-D on NCP-modified bentonite and zeolite: Implications for slow-release herbicide formulations. *Chemosphere* 90(2), 699-705.
- Berglöf, T., Koskinen, W., Brücher, J. and Kylin, H. (2000). Linuron Sorption–Desorption in Field-Moist Soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48(8), 3718-3721.
- Beulke, S. and Brown, C. (2001). Evaluation of methods to derive pesticide degradation parameters for regulatory modelling. *Biology and Fertility of Soils* 33(6), 558-564.
- Boivin, A., Cherrier, R. and Schiavon, M. (2005). A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils. *Chemosphere* 61(5), 668-676.
- Braschi, I., Emanuele, C. and Blasioli, S. (2017). The Fate of Herbicides in Soil. In *Herbicides and Environment*. A. Kortekamp Ed. InTech. pp. 175-194.

- Briceño, G., Palma, G. and Durán, N. (2007). Influence of Organic Amendment on the Biodegradation and Movement of Pesticides. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 37(3), 233-271.
- Cabrera, D., López-Piñeiro, A., Albarrán, Á. and Peña, D. (2010). Direct and residual effects on diuron behaviour and persistence following two-phase olive mill waste addition to soil: Field and laboratory experiments. *Geoderma* 157(3-4), 133-141.
- Cañero, A., Becerra, D., Cornejo, J., Hermosín, M., Albarrán, Á., López-Piñeiro, A. and Cox, L. (2012). Transformation of organic wastes in soil: Effect on bentazone behaviour. *Science of The Total Environment* 433, 198-205.
- Carter, A. (2000). How pesticides get into water - and proposed reduction measures. *Pesticide Outlook*, 11(4), pp.149-156.
- Carter, A.D. (2000). Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes. *Weed Research* 40(1), 113-122.
- Chaplain, V., Brault, A., Tessier, D. and Défossez, P. (2008). Soil hydrophobicity: a contribution of diuron sorption experiments. *European Journal of Soil Science* 59(6) 1202-1208.
- Chaplain, V., Mamy, L., Vieuble-Gonod, L., Mougin, C., Benoit, P., Barriuso, E. and Nelieu, S. (2017). Fate of Pesticides in Soils: Toward an Integrated Approach of Influential Factors. In. *Pesticides in the Modern World - Risks and Benefits*. M. Stoytcheva Ed. InTech. pp. 535-560.
- Cheyns, K., Mertens, J., Diels, J., Smolders, E. and Springael, D. (2010). Monod kinetics rather than a first-order degradation model explains atrazine fate in soil mini-columns: Implications for pesticide fate modelling. *Environmental Pollution* 158(5), 1405-1411.
- Clothier, B.E. and Green, S. (2005). Leaching Processes. In: *Encyclopedia of Soils in the Environment*. D. Hillel Ed. Elsevier Ltd, pp.336-343.

- Cooke, C., Shaw, G. and Collins, C. (2004a). Determination of solid–liquid partition coefficients ( $K_d$ ) for the herbicides isoproturon and trifluralin in five UK agricultural soils. *Environmental Pollution* 132(3), 541-552.
- Cooke, C., Shaw, G., Lester, J. and Collins, C. (2004b). Determination of solid–liquid partition coefficients ( $K_d$ ) for diazinon, propetamphos and cis-permethrin: implications for sheep dip disposal. *Science of The Total Environment* 329(1-3), 197-213.
- Council Directive 94/43/EC of 27 July 1994 establishing Annex VI to Directive 91/414/EEC concerning the placing of plant protection products on the market. *Official Journal L* 227, 31-55.
- Craven, A. and Hoy, S. (2005). Pesticide persistence and bound residues in soil—regulatory significance. *Environmental Pollution* 133(1), 5-9.
- Das, S., Mukherjee, I. and Kumar, A. (2015). Effect of soil type and organic manure on adsorption–desorption of flubendiamide. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(7). 403.
- De Smedt, C., Ferrer, F., Leus, K. and Spanoghe, P. (2015a). Removal of Pesticides from Aqueous Solutions by Adsorption on Zeolites as Solid Adsorbents. *Adsorption Science and Technology* 33(5), 457-485.
- De Smedt, C., Spanoghe, P., Biswas, S., Leus, K. and Van Der Voort, P. (2015b). Comparison of different solid adsorbents for the removal of mobile pesticides from aqueous solutions. *Adsorption Journal of the International Adsorption Society* 21(3), 243-254.
- De Wilde, T., Spanoghe, P., Ryckeboer, J., Jaeken, P. and Springael, D. (2009). Sorption characteristics of pesticides on matrix substrates used in biopurification systems. *Chemosphere* 75(1), 100-108.
- Dechene, A., Rosendahl, I., Laabs, V. and Amelung, W. (2014). Sorption of polar herbicides and herbicide metabolites by biochar-amended soil. *Chemosphere* 109, 180-186.

- Delgado-Moreno, L., Almendros, G. and Peña, A. (2007). Raw or Incubated Olive-Mill Wastes and Its Biotransformed Products as Agricultural Soil Amendments Effect on Sorption-Desorption of Triazine Herbicides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55(3), 836-843.
- Delle Site, A. (2001). Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 30(1), 187-439.
- Dorado, J., López-Fando, C., Zancada, M. and Almendros, G. (2005). Sorption-Desorption of Alachlor and Linuron in a Semiarid Soil As Influenced by Organic Matter Properties after 16 Years of Periodic Inputs. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53(13), 5359-5365.
- El-Nahhal, Y. and Safi, J. (2010). Adsorption of bromoxynil by modified bentonite: influence of pH and temperature. *Journal of Pesticide Science* 35(3), 333-338.
- Fenoll, J., Garrido, I., Hellín, P., Flores, P., Vela, N. and Navarro, S. (2014). Use of different organic wastes in reducing the potential leaching of propanil, isoxaben, cadusafos and pencycuron through the soil. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 49(8), 601-608.
- Fenoll, J., Garrido, I., Hellín, P., Flores, P., Vela, N. and Navarro, S. (2015). Use of different organic wastes as strategy to mitigate the leaching potential of phenylurea herbicides through the soil. *Environmental Science and Pollution Research* 22(6), 4336-4349.
- Fenoll, J., Vela, N., Navarro, G., Pérez-Lucas, G. and Navarro, S. (2014). Assessment of agro-industrial and composted organic wastes for reducing the potential leaching of triazine herbicide residues through the soil. *Science of The Total Environment* 493, 124-132.
- Földényi, R., Czinkota, I. and Tolner, L. (2011). Pesticide-Soil Interaction. In. *Pesticides in the Modern World - Pesticides Use and Management*. M. Stoytcheva Ed. InTech. pp. 439-462.



- Fouque-Brouard, C. and Fournier, J. (1996). Adsorption-desorption and leaching of phenylurea herbicides on soils. *Talanta* 43(10), 1793-1802.
- Francaviglia, R., Capri, E. and Trevisan, M. (2000). LABORATORY TESTS/ Experimental Guidelines for Lysimeters Studies in the Mediterranean Area. In *Pesticide/Soil Interactions*. J. Cornejo, P. Jamet and M. Mansour Eds Institut national de la recherche agronomique, Paris, France, pp. 287-294.
- Fuller, M.E. (2005). Pollutants/ Effects on Microorganisms. . In: *Encyclopedia of Soils in the Environment*. D. Hillel Ed. Elsevier Ltd, pp. 258- 264.
- Gagne, J.P., Gouteux, B., Djibril, Y. and Brindle, J. (2011). Sorption of Pesticides on Natural Geosorbents. In *Pesticides - Formulations, Effects, Fate*. M. Stoytcheva Ed. InTech. pp. 787-802.
- García-Jaramillo, M., Cox, L., Cornejo, J. and Hermosín, M. (2014). Effect of soil organic amendments on the behavior of bentazone and tricyclazole. *Science of The Total Environment* 466-467, 906-913.
- Gavrilescu, M. (2005). Fate of Pesticides in the Environment and its Bioremediation. *Engineering in Life Sciences* 5(6), 497-526.
- Gevao, B., Semple, K. and Jones, K. (2000). Bound pesticide residues in soils: a review. *Environmental Pollution* 108(1), 3-14.
- Geyikci, F. (2017). Pesticides and Their Movement Surface Water and Ground Water. In *Pesticides in the Modern World - Risks and Benefits*. M. Stoytcheva Ed. InTech. pp. 411-422.
- Ghosh, R. and Singh, N. (2009). Effect of Organic Manure on Sorption and Degradation of Azoxystrobin in Soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57(2), 632-636.
- Giles, C., MacEwan, T., Nakhwa, S. and Smith, D. (1960). 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in

measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3973-3993.

González, M., Mingorance, M., Sánchez, L. and Peña, A. (2007). Pesticide adsorption on a calcareous soil modified with sewage sludge and quaternary alkyl-ammonium cationic surfactants. *Environmental Science and Pollution Research* 15(1), 8-14.

Guo, L., Jury, W., Wagenet, R. and Flury, M. (2000). Dependence of pesticide degradation on sorption: nonequilibrium model and application to soil reactors. *Journal of Contaminant Hydrology* 43(1), 45-62.

Gustafson, D. (1989). Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry* 8(4), 339-357.

Haouari, J., Dahchour, A., Peña-heras, A., Louchard, X., Lennartz, B., Alaoui, M. And Satrallah, A. (2006). Behavior of Two Phenyl Urea Herbicides in Clayey Soils and Effect of Alternating Dry-Wet Conditions on their Availability. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* 41(6), 883-893.

Hatzinger, P.B. and Kelsey, J.W. (2005). Pollutants/ Biodegradation. In: *Encyclopedia of Soils in the Environment*. D. Hillel Ed. Elsevier Ltd, pp. 250- 258.

Huang, W., Peng, P., Yu, Z. and Fu, J. (2003). Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied Geochemistry* 18(7), 955-972.

Huang, W., Yu, H. and Weber, W. (1998). Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments. 1. A comparative analysis of experimental protocols. *Journal of Contaminant Hydrology* 31(1-2), 129-148.

Hussain, S., Arshad, M., Springael, D., SøRensen, S., Bending, G., Devers-Lamrani, M., Maqbool, Z. and Martin-Laurent, F. (2015). Abiotic and Biotic Processes Governing the Fate of Phenylurea Herbicides in Soils: A

Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 45(18), 1947-1998.

Javaid, M., Ashiq, M. and Tahir, M. (2016). Potential of Biological Agents in Decontamination of Agricultural Soil. *Scientifica* 2016, pp.1-9.

Jiang, L., Lin, J., Jia, L., Liu, Y., Pan, B., Yang, Y. and Lin, Y. (2016). Effects of two different organic amendments addition to soil on sorption-desorption, leaching, bioavailability of penconazole and the growth of wheat (*Triticum aestivum* L.). *Journal of Environmental Management* 167, 130-138.

Jin, J., Kang, M., Sun, K., Pan, Z., Wu, F. and Xing, B. (2016). Properties of biochar-amended soils and their sorption of imidacloprid, isoproturon, and atrazine. *Science of The Total Environment* 550, 504-513.

Jones, D., Edwards-Jones, G. and Murphy, D. (2011). Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching in soil. *Soil Biology and Biochemistry* 43(4), 804-813.

Kah, M., Beulke, S. and Brown, C. (2007). Factors Influencing Degradation of Pesticides in Soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55(11), 4487-4492.

Karanasios, E., Tsiropoulos, N., Karpouzas, D. and Ehaliotis, C. (2010). Degradation and Adsorption of Pesticides in Compost-Based Biomixtures as Potential Substrates for Biobeds in Southern Europe. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58(16), 9147-9156.

Karasali, H., Marousopoulou, A. and Machera, K. (2016). Pesticide residue concentration in soil following conventional and Low-Input Crop Management in a Mediterranean agro-ecosystem, in Central Greece. *Science of The Total Environment* 541, 130-142.

Karpouzas, D., Pantelelis, I., Menkissoglu-Spiroudi, U., Golia, E. and Tsiropoulos, N. (2007). Leaching of the organophosphorus nematicide fosthiazate. *Chemosphere* 68(7), 1359-1364.

- Kodešová, R., Kočárek, M., Kodeš, V., Drábek, O., Kozák, J. and Hejtmánková, K. (2011). Pesticide adsorption in relation to soil properties and soil type distribution in regional scale. *Journal of Hazardous Materials* 186(1), 540-550.
- Kovacević, D., Lemić, J., Damjanović, M., Petronijević, R., Janačković, Đ. and Stanić, T. (2011). Fenitrothion adsorption – desorption on organo – minerals. *Applied Clay Science* 52(1-2), 109-114.
- Kravvariti, K., Tsiropoulos, N. and Karpouzas, D. (2010). Degradation and adsorption of terbuthylazine and chlorpyrifos in biobed biomixtures from composted cotton crop residues. *Pest Management Science* 66(10), 1122-1128.
- Kumar, N., Mukherjee, I. and Varghese, E. (2015). Adsorption–desorption of tricyclazole: effect of soil types and organic matter. *Environmental Monitoring and Assessment* 187, 61-71.
- Larsbo, M., Stenström, J., Etana, A., Börjesson, E. and Jarvis, N. (2009). Herbicide sorption, degradation, and leaching in three Swedish soils under long-term conventional and reduced tillage. *Soil and Tillage Research* 105(2), 200-208.
- Lemić, J., Kovačević, D., Tomašević-Čanović, M., Kovačević, D., Stanić, T. and Pfend, R. (2006). Removal of atrazine, lindane and diazinone from water by organo-zeolites. *Water Research* 40(5), 1079-1085.
- Limousin, G., Gaudet, J., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V. and Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* 22(2), 249-275.
- Liu, Y., Xu, Z., Wu, X., Gui, W. and Zhu, G. (2010). Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. *Journal of Hazardous Materials* 178(1-3), 462-468.
- López-Piñeiro, A., Cabrera, D., Albarrán, Á. and Peña, D. (2010). Cumulative and residual effects of de-oiled two-phase olive mill waste application to

soil on diuron sorption, leaching, degradation, and persistence. *Chemosphere* 78(2), 139-146.

López-Piñeiro, A., Cabrera, D., Albarrán, Á. and Peña, D. (2011). Influence of two-phase olive mill waste application to soil on terbuthylazine behaviour and persistence under controlled and field conditions. *Journal of Soils and Sediments* 11(5), 771-782.

Lule, G. and Atalay, M. (2014). Comparison of Fenitrothion and Trifluralin Adsorption on Organo-Zeolites and Activated Carbon. Part I: Pesticides Adsorption Isotherms on Adsorbents. *Particulate Science and Technology* 32(4), 418-425.

Majumdar, K. and Singh, N. (2007). Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soils. *Chemosphere* 66(4), 630-637.

Mandal, A., Singh, N. and Purakayastha, T. (2017). Characterization of pesticide sorption behaviour of slow pyrolysis biochars as low cost adsorbent for atrazine and imidacloprid removal. *Science of The Total Environment* 577, 376-385.

Marchesan, E. D., Trezzi, M. M., Vidal, R. A., Dick, D. P., and Xavier, E. (2015). Leaching of atrazine in commercial and xerogel formulations in oxisol using bioassay and chromatographic methods. *Planta Daninha* 33(2), 323-329.

Nemeth-Konda, L., Füleky, G., Morovjan, G. and Csokan, P. (2002). Sorption behaviour of acetochlor, atrazine, carbendazim, diazinon, imidacloprid and isoproturon on Hungarian agricultural soil. *Chemosphere* 48(5), 545-552.

OECD (Organisation for Economic Cooperation and Development) (2000a). Guideline for the testing of chemicals. Adsorption – desorption using a batch equilibrium method. Test No. 106.

OECD (Organisation for Economic Cooperation and Development) (2000b). Guidance document for the performance of out-door monolith lysimeter studies. Test No. 22.

- Ortiz-Hernández, M.L., Sánchez-Salinas, E., Dantán-González, E. and Castrejón-Godínez, M.L. (2013). Pesticide Biodegradation: Mechanisms, Genetics and Strategies to Enhance the Process. In *Biodegradation - Life of Science*. R. Chamy and F. Rosenkranz Eds. InTech.
- Pantelidis, I., Karpouzas, D., Menkissoglu-Spiroudi, U. and Tsiropoulos, N. (2006). Influence of Soil Physicochemical and Biological Properties on the Degradation and Adsorption of the Nematicide Fosthiazate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54(18), 6783-6789.
- Peña, D., Albarrán, Á., López-Piñero, A., Rato-Nunes, J., Sánchez-Llerena, J. and Becerra, D. (2013). Impact of oiled and de-oiled olive mill waste amendments on the sorption, leaching, and persistence of S-metolachlor in a calcareous clay soil. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 48(9), 767-775.
- Pérez-Lucas, G., Vela, N., Escudero, J., Navarro, G. and Navarro, S. (2017). Valorization of Organic Wastes to Reduce the Movement of Priority Substances Through a Semiarid Soil. *Water, Air, & Soil Pollution* 228(3), 1-12.
- Postigo, C., López de Alda, M., Barceló, D., Ginebreda, A., Garrido, T. and Fraile, J. (2010). Analysis and occurrence of selected medium to highly polar pesticides in groundwater of Catalonia (NE Spain): An approach based on on-line solid phase extraction–liquid chromatography–electrospray-tandem mass spectrometry detection. *Journal of Hydrology* 383(1-2), 83-92.
- Qin, S., Gan, J., Liu, W. and Becker, J. (2004). Degradation and Adsorption of Fosthiazate in Soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52(20), 6239-6242.
- Rama Krishna, K. and Philip, L. (2008). Adsorption and desorption characteristics of lindane, carbofuran and methyl parathion on various Indian soils. *Journal of Hazardous Materials* 160(2-3), 559-567.

- Rao, P. S. C. and Hornsby, A. G. (1993). Behavior of Pesticides in Soils and Water. Soil Science Fact Sheet SL40, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida, Gainesville, FL.
- Rashidzadeh, A., Olad, A. and Hejazi, M. (2015). Controlled Release Systems Based on Intercalated Paraquat onto Montmorillonite and Clinoptilolite Clays Encapsulated with Sodium Alginate. *Advances in Polymer Technology* 36(2), 177-185.
- Rojas, R., Morillo, J., Usero, J., Delgado-Moreno, L. and Gan, J. (2013). Enhancing soil sorption capacity of an agricultural soil by addition of three different organic wastes. *Science of The Total Environment* 458-460, 614-623.
- Sakaliene, O., Papiernik, S., Koskinen, W. and Spokas, K. (2007). Sorption and predicted mobility of herbicides in Baltic soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 42(6), 641-647.
- Sánchez, L., Romero, E., Sánchez-Rasero, F., Dios, G. and Peña, A. (2003). Enhanced soil sorption of methidathion using sewage sludge and surfactants. *Pest Management Science* 59(8), 857-864.
- Sánchez-Camazano, M., Sánchez-Martín, M. and Delgado-Pascual, R. (2000). Adsorption and Mobility of Linuron in Soils As Influenced by Soil Properties, Organic Amendments, and Surfactants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48(7), 3018-3026.
- Sanchez-Martin, M., Rodriguez-Cruz, M., Andrades, M. and Sanchez-Camazano, M. (2006). Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity. *Applied Clay Science* 31(3-4), 216-228.
- Shahgholi, H and Ahangar, A.G. (2014). Factors controlling degradation of pesticides in the soil environment: A Review. *Agriculture Science Developments* 3(8), 273-278.
- Shirvani, M., Farajollahi, E., Bakhtiari, S. and Ogunseitan, O. (2014). Mobility and efficacy of 2,4-D herbicide from slow-release delivery systems based

- on organo-zeolite and organo-bentonite complexes. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 49(4), 255-262.
- Si, Y., Wang, S., Zhou, J., Hua, R. and Zhou, D. (2005). Leaching and degradation of ethametsulfuron-methyl in soil. *Chemosphere* 60(5), 601-609.
- Singh, N., Kloeppel, H. and Klein, W. (2001). Sorption behavior of metolachlor, isoproturon, and terbuthylazine in soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 36(4), 397-407.
- Spokas, K., Koskinen, W., Baker, J. and Reicosky, D. (2009). Impacts of woodchip biochar additions on greenhouse gas production and sorption/degradation of two herbicides in a Minnesota soil. *Chemosphere* 77(4), 574-581.
- Sprynskyy, M., Ligor, T. and Buszewski, B. (2008). Clinoptilolite in study of lindane and aldrin sorption processes from water solution. *Journal of Hazardous Materials* 151(2-3), 570-577.
- Syversen, N. and Haarstad, K. (2005). Retention of pesticides and nutrients in a vegetated buffer root zone compared to soil with low biological activity. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 85(15), 1175-1187.
- Tano, J. Z. (2017). Identity, Physical and Chemical Properties of Pesticides. In *Pesticides in the Modern World - Trends in Pesticides Analysis*. M. Stoytcheva Ed. InTech. pp. 1-18.
- Trigo, C., Spokas, K., Cox, L. and Koskinen, W. (2014). Influence of Soil Biochar Aging on Sorption of the Herbicides MCPA, Nicosulfuron, Terbuthylazine, Indaziflam, and Fluoroethyldiaminotriazine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 62(45), 10855-10860.
- U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency), 1995. R.E.D. Facts Linuron (EPA-738-F-95-003). Office of Pesticides and Toxic Substances, Washington, DC. pp. 1–12.



- van der Werf, H. (1996). Assessing the impact of pesticides on the environment. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 60(2-3), 81-96.
- Venkatesan, S. (2013). Adsorption. In *Separation and Purification Technologies in Biorefineries*. S. Ramaswamy, H.J. Huang & B.V. Ramarao Eds. John Wiley & Sons, Ltd. pp. 101-148.
- Wang, D., Mukome, F., Yan, D., Wang, H., Scow, K. and Parikh, S. (2015). Phenylurea herbicide sorption to biochars and agricultural soil. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 50(8), 544-551.
- Wang, S. and Peng, Y. (2010). Review: Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 156(1), 11-24.
- Wauchope, R., Yeh, S., Linders, J., Kloskowski, R., Tanaka, K., Rubin, B., Katayama, A., Kördel, W., Gerstl, Z., Lane, M. and Unsworth, J. (2002). Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Management Science* 58(5), 419-445.
- Weber, J., Wilkerson, G. and Reinhardt, C. (2004). Calculating pesticide sorption coefficients ( $K_d$ ) using selected soil properties. *Chemosphere* 55(2), 157-166.
- Weber, W., Huang, W. and Yu, H. (1998). Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments. 2. Effects of soil organic matter heterogeneity. *Journal of Contaminant Hydrology* 31(1-2), 149-165.
- Willis, G. and McDowell, L. (1982). Review: pesticides in agricultural runoff and their effects on downstream water quality. *Environmental Toxicology and Chemistry* 1(4), 267-279.
- Wu, C., Zhang, S., Nie, G., Zhang, Z. and Wang, J. (2011). Adsorption and desorption of herbicide monosulfuron-ester in Chinese soils. *Journal of Environmental Sciences* 23(9), 1524-1532.

- Xing, B. and Pignatello, J.J. (2005). Sorption/ Organic chemicals. In: *Encyclopedia of Soils in the Environment*. D. Hillel Ed. Elsevier Ltd, pp.537-548.
- Xu, T., Lou, L., Luo, L., Cao, R., Duan, D. and Chen, Y. (2012). Effect of bamboo biochar on pentachlorophenol leachability and bioavailability in agricultural soil. *Science of The Total Environment* 414, 727-731.
- Yang, H., Xue, B., Li, L., Zhou, S., Tu, Y. and Lin, C. (2008). Hydrolysis and soil sorption of insecticide pyraclofos. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 43(3), 219-223.
- Yu, X., Mu, C., Gu, C., Liu, C. and Liu, X. (2011). Impact of woodchip biochar amendment on the sorption and dissipation of pesticide acetamiprid in agricultural soils. *Chemosphere* 85(8), 1284-1289.
- Yu, X., Pan, L., Ying, G. and Kookana, R. (2010). Enhanced and irreversible sorption of pesticide pyrimethanil by soil amended with biochars. *Journal of Environmental Sciences* 22(4), 615-620.
- Yu, X., Ying, G. and Kookana, R. (2006). Sorption and Desorption Behaviors of Diuron in Soils Amended with Charcoal. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54(22), 8545-8550.
- Zheng, W., Guo, M., Chow, T., Bennett, D. and Rajagopalan, N. (2010). Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. *Journal of Hazardous Materials* 181(1-3), 121-126.

### Ελληνική βιβλιογραφία

- Ελευθεροχωρινός Η.Γ. (2008). *Ζιζανιολογία: Ζιζάνια, Ζιζανιοκτόνα, Περιβάλλον, Αρχές και Μέθοδοι Διαχείρισης*. Έκδοση 3η. Εκδόσεις ΑγροΤύπος ΑΕ. Αθήνα.
- Ζιώγας Β.Ν. και Μάρκογλου Α.Ν. (2010). *Γεωργική Φαρμακολογία: Βιοχημεία, Μηχανισμοί Δράσης και Χρήσεις Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων*. Έκδοση Συγγραφέων. Έκδοση Συγγραφέων. Αθήνα.

## Πληροφορία σε ηλεκτρονική μορφή

<<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/atoz.htm#P>> University of  
Hertfordshire, 2017. Pesticide Properties Database.

< <https://esdac.jrc.ec.europa.eu/projects/focus-dg-sante>>

< <https://esdac.jrc.ec.europa.eu/projects/pearl>>

< <https://esdac.jrc.ec.europa.eu/projects/przmgw>>

< <https://esdac.jrc.ec.europa.eu/projects/macro-0>>

< <https://esdac.jrc.ec.europa.eu/projects/pelmo>>